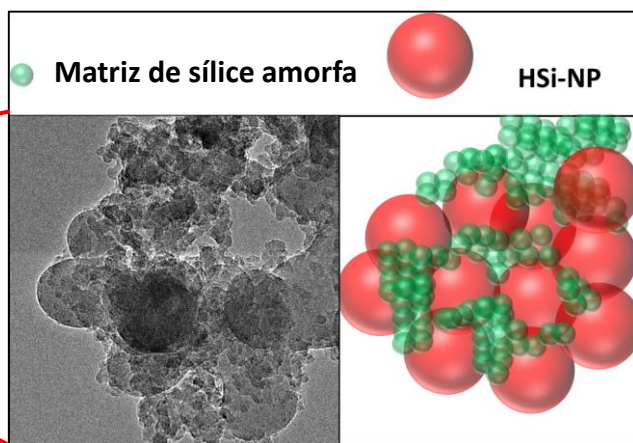
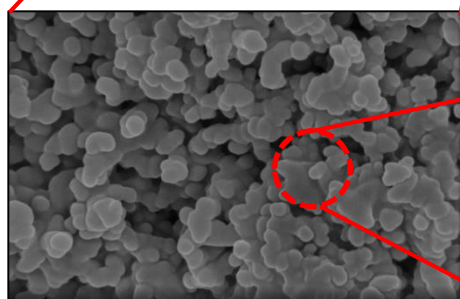


OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS SUPERHIDROFUGANTES PARA MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN, MEDIANTE EL USO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE FUNCIONALIZADAS



Alejandro González Sánchez

OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS SUPERHIDROFUGANTES PARA MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN, MEDIANTE EL USO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE FUNCIONALIZADAS

Grado en Química

Curso 2015/2016

Departamento de Química Física

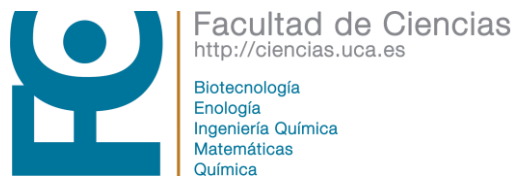
ALUMNO

Alejandro González Sánchez

TUTORAS

María Luisa Almoraima Gil Montero

María Jesús Mosquera Díaz



Obtención de recubrimientos superhidrofugantes para materiales de construcción, mediante el uso de nanopartículas de sílice funcionalizadas

TRABAJO FIN DE GRADO

Realizado en la

Facultad de Ciencias

Universidad de Cádiz

Memoria del Trabajo Fin de Grado realizado por el alumno Alejandro González Sánchez para optar al título de GRADO EN QUÍMICA

Puerto Real, a 15 de septiembre de 2016

Fdo. Alejandro González Sánchez

Dña. María Luisa Almoraima Gil Montero, Profesora Titular de Universidad y Dña. María Jesús Mosquera Díaz, Catedrática de Universidad del Departamento de Química Física de la Universidad de Cádiz,

HACEN CONSTAR

Que el Trabajo Fin de Grado titulado “Obtención de recubrimientos superhidrofugantes para materiales de construcción, mediante el uso de nanopartículas de sílice funcionalizadas”, constituye la memoria que presenta D. Alejandro González Sánchez, para optar al título de Grado en Química y ha sido íntegramente realizado en los laboratorios del Departamento de Química Física de esta universidad, bajo tutorización conjunta. Ha sido supervisado y se considera que reúne los requisitos para optar al título de Grado en Química.

Puerto Real, a 15 de septiembre de 2016

Fdo. Dña. María Luisa Almoraima Gil Montero

Fdo. Dña. María Jesús Mosquera Díaz

Agradecimientos

El proyecto presentado a continuación es el resultado de muchas horas de duro trabajo y me gustaría reconocer a todas las personas que me han ayudado, sin las cuales este trabajo no hubiese salido adelante.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis tutoras, María Luisa Almoraima Gil y María Jesús Mosquera, por la oportunidad que me han brindado al permitirme poder trabajar en el grupo de investigación TEP243, que ha servido para conocer la dura labor del investigador y me ha permitido continuar mi formación como químico y como persona. Además, me gustaría agradecerles la gran ayuda prestada para que este proyecto sea una realidad, ya que sin ellas nada de esto podría ser posible. También me gustaría agradecer a la Universidad de Cádiz por proporcionar todos los medios que han hecho posible mi aprendizaje continuo durante el grado, y durante la elaboración de este proyecto.

En segundo lugar, destaco la labor de mi compañero de laboratorio, Luis Martínez, que ha estado en todo momento ayudándome y sobre todo soportándome todos los días, que no es poco. También nombrar a los demás compañeros del grupo, Farid, Manuel, Rafa, Giada y Jorge, que me han estado acompañando y han hecho de esta experiencia, una experiencia inolvidable.

Por último y no menos importante, quiero dar las gracias a mi familia por estar ahí siempre, por apoyarme en los momentos más difíciles y por todos aquellos esfuerzos económicos realizados. No me puedo olvidar tampoco de mis amigos, que, aunque no hayan ayudado directamente, han aportado su granito de arena.

Índice

1.	Resumen	1
2.	Abstract	3
3.	Introducción.....	5
3.1.	Mecanismos de degradación y deterioro de materiales de construcción	5
3.2.	Hidrofugación y repelencia	6
3.3.	Superhidrofobicidad	7
3.4.	Alcoxisilanos para protección y conservación de los materiales de construcción	9
3.5.	Durabilidad de las superficies superhidrofugantes	12
4.	Objetivos	13
5.	Procedimiento experimental.....	15
5.1.	Síntesis de los nanomateriales mediante ruta sol-gel	15
5.1.1.	Reactivos	15
5.1.2.	Preparación de los nanomateriales	15
5.2.	Caracterización sol-gel	16
5.2.1.	Tiempo de gelificación, tiempo de estabilidad y transición sol-gel	16
5.2.2.	Estudio reológico (viscosidad)	16
5.2.3.	Fisisorción de Nitrógeno	17
5.2.4.	Microscopía de Transmisión Electrónica de Alta Resolución (HRTEM)	18
5.2.5.	Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier (ATR-FTIR)	18
5.3.	Aplicación y evaluación sobre la piedra caliza	19
5.3.1.	Consumo y materia seca.....	19
5.3.2.	Cambio cromático	20
5.3.3.	Determinación de Ángulos de Contacto	20
5.3.4.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	21
5.3.5.	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	21
5.4.	Evaluación de la durabilidad	22
5.4.1.	Ascenso capilar.....	22
5.4.2.	Test de simulación de lluvia	23

5.4.3.	Ensayo de Adhesión (Peeling test)	23
6.	Resultados y discusión	25
6.1.	Caracterización sol-gel	25
6.1.1.	Estudio reológico.....	25
6.1.2.	Fisisorción de Nitrógeno	26
6.1.3.	Microscopía de Transmisión Electrónica de Alta Resolución (HRTEM)	27
6.1.4.	Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier (ATR-FTIR)	28
6.2.	Evaluación de la eficacia	28
6.2.1.	Consumo, materia seca y cambio cromático	28
6.2.2.	Estudio de los ángulos de contacto.....	29
6.2.3.	Estudio de la superficie de las piedras mediante SEM-EDS y AFM	30
6.3.	Evaluación de la durabilidad	33
6.3.1.	Absorción por capilaridad	33
6.3.2.	Simulación de lluvia.....	34
6.3.3.	Ensayo de Adhesión (Peeling test)	36
6.3.4.	Modelo propuesto para la estructura de los recubrimientos desarrollados.....	38
7.	Conclusiones	41
8.	Bibliografía.....	43

1. Resumen

El agente de degradación más importante de los materiales de construcción es el agua. Por esta razón, el desarrollo de productos capaces de evitar la penetración de agua en estos materiales es fundamental para incrementar su durabilidad. En este Trabajo, se propone un procedimiento de síntesis simple, de bajo coste y con posibilidad de aplicación a escala industrial, para producir recubrimientos superhidrofugantes sobre piedras y otros materiales de construcción.

En este trabajo, los recubrimientos superhidrofugantes han sido preparados mediante una ruta sol-gel. En concreto, el proceso de síntesis, consistió en mezclar, bajo la acción de ultrasonidos, (1) un oligómero de sílice, el cual forma una matriz de sílice; (2) nanopartículas de sílice hidrofóbicas, las cuales reducen la energía superficial y crean una rugosidad, que dota al material de propiedades repelentes; (3) un surfactante no iónico, n-octilamina, que actúa como catalizador del proceso sol-gel y reduce la presión capilar durante el proceso de secado, evitando la formación de fracturas.

Tras la preparación de los productos, se realizó su completa caracterización. Además, se evaluó la eficacia superhidrofugante de los recubrimientos sobre un material de construcción pétreo, relacionando sus propiedades hidrófobas y repelentes con la rugosidad creada por las nanopartículas en la superficie del material. Finalmente, se evaluó la durabilidad de los recubrimientos desarrollados.

Los resultados obtenidos permiten concluir que la formación de agregados de nanopartículas unidos mediante una matriz de sílice forma un recubrimiento homogéneo, el cual genera una rugosidad característica de un estado Cassie-Baxter, dotándolo de repelencia, y permitiendo obtener un material superhidrofugante de elevada durabilidad.

2. Abstract

Water is the main decay agent for building materials. Thus, development of products preventing water penetration is essential in order to enhance their durability. In the present work, a simple and low-cost and synthesis process to produce superhydrophobic coatings on stones and other building materials is developed.

The superhydrophobic coatings have been prepared by means of a sol-gel route. Specifically, the synthesis process was carried out by mixing, under ultrasonic agitation, (1) a silica oligomer produces a silica matrix, (2) hydrophobic silica nanoparticles decrease surface energy and they create roughness, which provide repellent properties to the material, (3) a non-ionic surfactant, n-octylamine acts as a catalyst of the sol-gel process and it decreases capillary pressure during the drying process, preventing cracks formation.

After the preparation of the products, a complete characterization was carried out. Moreover, the superhydrophobic effectiveness of the coating was evaluated on a stone building material. The relationship between hydrophobic/repellent properties and surface roughness was evaluated

According the obtained results, we conclude that the formation of nanoparticles aggregates joined to the silica matrix creates a homogeneous coating, which produce Cassie-Baxter state roughness. This roughness gives rise to water repellence properties, thus producing a superhydrophobic coating with high durability.

3. Introducción

3.1. Mecanismos de degradación y deterioro de materiales de construcción

La piedra ha sido usada como material de construcción desde la antigüedad, siendo utilizada en muchos edificios del patrimonio histórico, debido a la elevada durabilidad y resistencia mecánica.

Es importante que los materiales de construcción sean durables. No obstante, estos materiales sufren procesos de deterioro en los que el agua es el vehículo principal de numerosos agentes de deterioro como: sales, microorganismos, y otros seres vivos. A continuación, se describen brevemente los principales mecanismos de deterioro:

La deposición de contaminantes es uno de los procesos de degradación más comunes que afectan a los materiales de construcción [1]. Puede producirse de dos formas: deposición seca o deposición húmeda. Sobre la superficie de los edificios se acumulan por deposición seca, grandes cantidades de contaminantes, y una simple niebla puede activarlos y provocar su acción corrosiva. Por otro lado, la deposición húmeda se produce por la lluvia que origina el paso de aerosoles a estado líquido, conocida como la lluvia ácida. [2,3].

Entre los agentes más contaminantes se encuentra el dióxido de azufre. Este, reacciona con el agua condensada al formar la lluvia y se convierte en ácido sulfúrico, que se deposita en la piedra. En el caso de las piedras calizas (formadas por carbonato cálcico), el ácido sulfúrico reacciona [4] con el calcio presente en la roca y forma sulfato de calcio di-hidratado (yeso) [5]. La capa de yeso es más soluble que el carbonato cálcico, y se disuelve con la lluvia, produciendo la erosión y pérdida del material de construcción. En la Figura 3.1 se aprecia el deterioro producido en una escultura pétrea como consecuencia de la lluvia ácida.

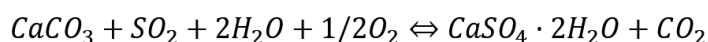


Figura 3.1. Escultura de arenisca del Castillo de Herten, Recklinghausen (Alemania), mostrando deterioro moderado en 1908 (izq.) y prácticamente destruido en 1970 (der.) [6].

3.2. Hidrofugación y repelencia

La hidrofugación de un material consiste en la aplicación de un tratamiento, que impida la entrada de agua líquida pero que permita el intercambio de vapor de agua con el exterior, de forma que el agua que haya podido penetrar en el interior del material pueda ser eliminada mediante evaporación.

El comportamiento de una gota de agua sobre una superficie depende del balance entre las tensiones superficiales en la triple interfase sólido-líquido-vapor, tal como establece la ecuación de Young [7], (ver Figura 3.2).

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

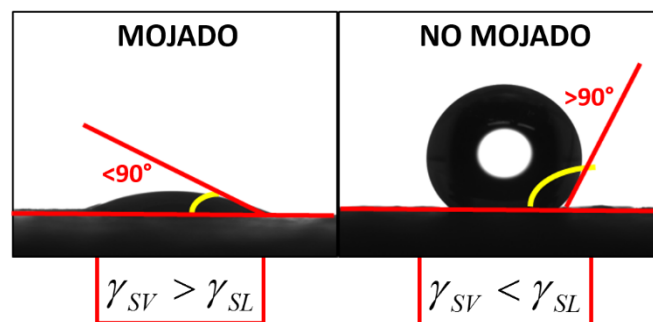


Figura 3.2. Ecuación de Young para el caso de una microgota de agua.

Si la tensión superficial sólido-vapor (γ_{SV}) es mayor que la tensión superficial sólido-líquido (γ_{SL}) (ver Figura 3.2), el líquido se extiende sobre el sólido, formándose un ángulo de contacto estático (θ) inferior a 90° . Por el contrario, si la tensión superficial sólido-vapor (γ_{SV}), es menor que la tensión superficial sólido-líquido (γ_{SL}), se obtendrá un ángulo θ superior a 90° , por lo que el agua no se extenderá sobre la superficie.

De acuerdo a lo anterior, para convertir una superficie hidrofílica en hidrofóbica es necesario reducir la tensión superficial sólido-vapor, de forma que sea inferior a la tensión superficial sólido-líquido. Gracias a esto se obtiene un ángulo de contacto igual o superior a 90° .

Por otra parte, es importante resaltar que los conceptos “hidrofobicidad” y repelencia, empleados, muchas veces, de forma indistinta son realmente conceptos diferentes [8–10]. Mientras que la hidrofobicidad puede ser cuantificada mediante la medida del ángulo estático, para medir la repelencia es necesario definir el concepto de histéresis del ángulo de contacto. Dicha histéresis es la diferencia entre el ángulo de avance y el de retroceso. Siendo estos el máximo ángulo alcanzado por una gota de agua cuando se añade un volumen adicional de agua, y el mínimo ángulo medido cuando se retira agua de la gota, respectivamente (ver Figura 3.3). El valor de histéresis es inversamente proporcional a la fuerza necesaria para mover una gota de agua sobre una superficie. Los experimentos llevados a cabo

por McCarthy y col. [11] demuestran que para conseguir mover una gota de agua sobre una superficie se requiere una modificación en la forma de ésta (a no ser que la histéresis sea cero), es decir, se requiere producir algún cambio en alguna sección de la esfera. Es por ello que, si consideramos constante el área de contacto líquido-sólido, la fuerza necesaria para mover la gota por la superficie dependerá del incremento del área de contacto líquido-vapor.

$$H = \theta_a - \theta_r$$

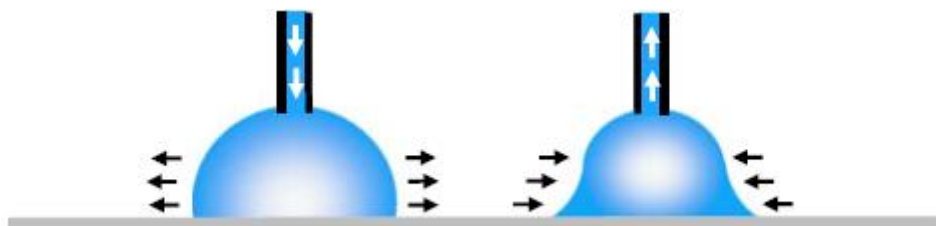


Figura 3.3. Ilustración que muestra los ángulos de contacto de avance y retroceso.

3.3. Superhidrofobicidad

Como se ha comentado anteriormente, la histéresis entre ángulo de avance y retroceso, nos da información sobre el movimiento de una gota de agua sobre una superficie y por tanto define el fenómeno de repelencia. De acuerdo a esto, una superficie superhidrofugante es aquella en la que el ángulo de contacto con la gota supera los 150° , y la histéresis es inferior a 10° . En este caso la fuerza necesaria que necesita ser aplicada para mover una gota de agua sobre una superficie es muy pequeña, es decir, tiene una gran repelencia. Además, la gota de agua tiene una forma casi esférica cuando descansa sobre una superficie superhidrofugante.

El origen de la superhidrofobicidad fue explicado por los botánicos, Barthlott y Neinhuis [12], que mostraron que las hojas de algunas plantas [13] exhibían simultáneamente una estructura rugosa con una composición química capaz de disminuir la energía libre superficial, que las hacían repelentes al agua. La sinergia de ambos efectos conseguía el efecto hidrofugante y repelente. Un ejemplo son las hojas de la flor de la especie *Nelumbo nucifera* [12,14], más conocida como loto. Por eso, a esta propiedad también se le conoce como “efecto Loto”. Los estudios de la estructura a escala micrométrica de esta hoja, han mostrado las conexiones entre la rugosidad de su superficie y sus propiedades hidrofugantes. Otros ejemplos son las alas y patas de algunos insectos [15] (ver Figura 3.4).

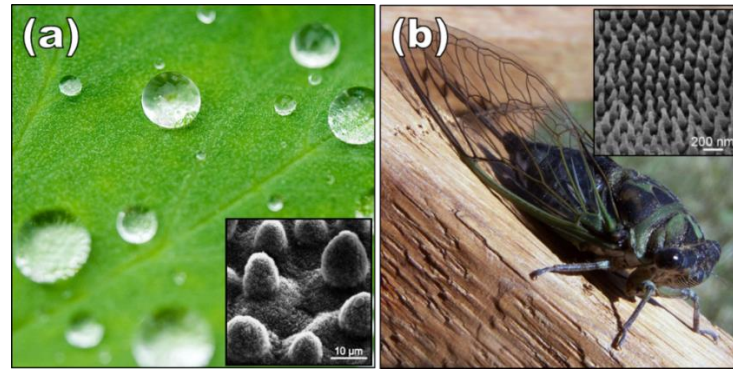


Figura 3.4. Microscopía Electrónica de Barrido de la superficie de (a) la hoja de *Nelumbo nucifera* (flor de loto) [12] y (b) del ala de *Cryptotympana atrata* (Cicada) [16].

Por tanto, teniendo en cuenta que una superficie lisa no posee ángulos de contacto superiores a 120° [17], es necesario simular las estructuras naturales, para conseguir ángulos de contacto de 150° y repelencia, combinando las dos estrategias, previamente comentadas: (1) reducir la energía libre superficial, y (2) crear una rugosidad en la superficie, para así minimizar el área de contacto entre la gota y la superficie.

Dos modelos diferentes se usan habitualmente para relacionar la rugosidad superficial con el ángulo de contacto aparente: el modelo de Wenzel [18] y el modelo de Cassie-Baxter [19].

El modelo de Wenzel.: Wenzel desarrolló un modelo en el cual el líquido penetra completamente en los valles de rugosidad, como se muestra en la Figura 3.5(a).

El modelo Cassie-Baxter. En ciertas condiciones de rugosidad superficial, pueden formarse bolsas de aire que quedan atrapadas entre la gota de líquido y la superficie. En este caso, la gota estaría soportada sobre una superficie compuesta por sólido y aire que corresponde a un régimen de mojabilidad definido por el modelo de Cassie-Baxter, como se muestra esquemáticamente en la Figura 3.5(b). En este caso, la interfase líquido-superficie está compuesta por dos fases: líquido-sólido y líquido-vapor.

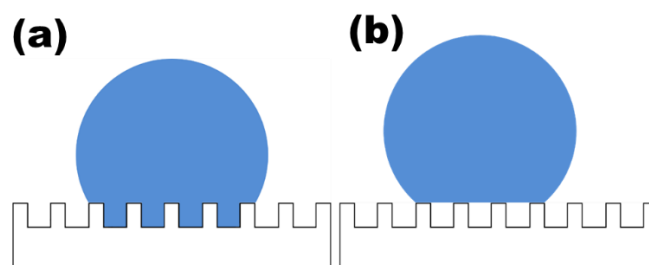


Figura 3.5. Esquema de los estados de Wenzel (a) y Cassie-Baxter (b).

La formación de un estado Cassie-Baxter, se ha conseguido utilizando varios métodos,: la litografía [20], el grabado y el autoensamblaje electrostático [21]. El inconveniente es que estos métodos implican tediosos procesos como calentamiento o extracción de disolventes, que hacen imposible su aplicación a

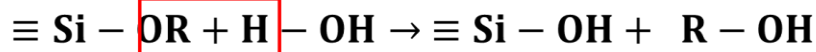
gran escala como es el caso de las superficies de edificios, donde estos productos tienen que ser aplicados, sin ninguna operación adicional.

3.4. Alcoxisilanos para protección y conservación de los materiales de construcción

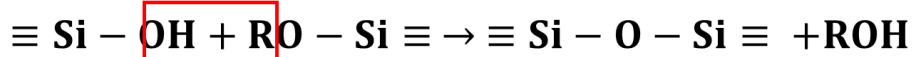
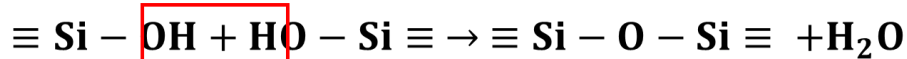
Hoy en día, una gran parte de los productos comerciales utilizados para restaurar y proteger materiales de construcción y para la restauración de la roca contienen alcoxisilanos/siloxanos, en el caso de consolidantes y alquilalcoxisilanos, cuando se requieren propiedades hidrófobas. Estos productos polimerizan in situ dentro de la estructura porosa del sustrato alterado —a través de un clásico proceso sol-gel— incrementando significativamente su cohesión. Las ventajas de estos productos son bien conocidas: 1) su reducida viscosidad les permite penetrar profundamente en los poros del sustrato y, 2) después de la polimerización —que ocurre espontáneamente en presencia de humedad ambiental— se forma un gel estable constituido por un esqueleto silicio-oxígeno [22], componente principal de la mayor parte de los materiales de construcción. No obstante, estos productos presentan algunos aspectos negativos asociados a la formación de geles quebradizos que se fracturan durante la etapa de secado en el interior del sustrato [23]. Es obvio, que un material fracturado es incapaz de proteger eficazmente el sustrato tratado.

Durante la transición sol-gel ocurren las siguientes reacciones principales:

- 1) Hidrólisis de los grupos etoxi para formar grupos silanol:



- 2) Condensación de los grupos silanol para generar la red polimérica de sílice. Estos silanoles condensan entre sí, con alcóxidos de silicio presentes en el sol y también, con grupos hidroxilo existentes en la superficie del sustrato.



El proceso concluye cuando el disolvente se evapora desde los poros del gel, formándose una interfase líquido-vapor con un menisco cóncavo en dichos poros. Como consecuencia de la formación de una interfase curva, se crea una presión capilar en dicha interfase que se equilibra mediante contracción de los poros del gel. Cuando la rigidez del gel es superior a la presión capilar, el material se fractura. El valor de la presión capilar es cuantificado por la ecuación de Young-Laplace:

$$P_C = \frac{2 \cdot \gamma_{L-V} \cdot \cos\theta}{r_p}$$

Donde, P_C es la presión capilar generada, γ_{LV} es la tensión superficial líquido-vapor, θ es el ángulo de contacto entre el líquido y la superficie del poro, y r_p es el radio del poro (suponiendo poros cilíndricos).

Con el fin de evitar la formación de dicha presión capilar, nuestro grupo diseñó una estrategia consistente en: (1) eliminar el disolvente volátil, empleado típicamente en la síntesis clásica de sol-gel, y (2) emplear un tensioactivo no iónico (*n*-octilamina), el cual actúa como catalizador básico del proceso sol-gel y, además, permite obtener un nanomaterial mesoporoso, compuesto por nanopartículas de tamaño homogéneo.

Nuestro sistema sol-gel está constituido mayoritariamente por un oligómero de sílice, en el cual se disuelve una disolución acuosa de *n*-octilamina. Este sistema, por lo tanto, se asemeja a un sistema agua-en-aceite [24], en el cual se forma una emulsión inversa en un disolvente apolar. Una emulsión es una mezcla de dos o más líquidos inmiscibles en presencia de un surfactante, mientras que una emulsión inversa se obtiene cuando gotas de agua (polar) se dispersan en una fase no polar y son estabilizadas por un surfactante formando micelas inversas [25,26] (ver Figura 3.6).

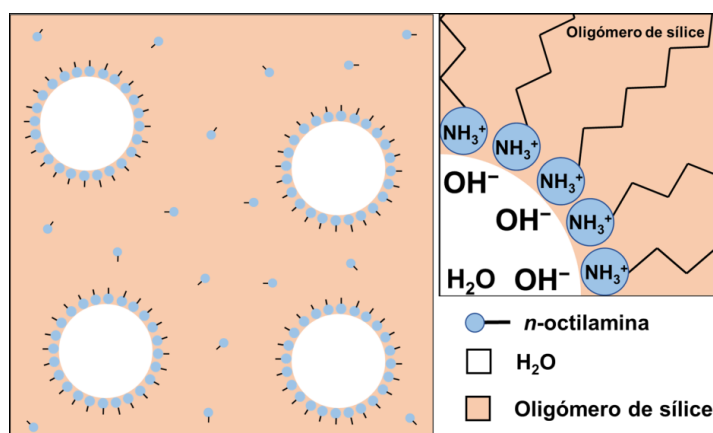


Figura 3.6. Formación de micelas inversas de *n*-octilamina en el oligómero de sílice.

En estas micelas inversas las cabezas polares del surfactante se orientan hacia la fase no polar. De acuerdo con esto, nuestro sistema sigue el siguiente proceso de formación de nanomateriales (ver Figura 3.7):

(1) Micelas inversas (nano-reactores) en el medio de reacción oligómero de sílice. El primer paso del mecanismo es la difusión del oligómero de sílice hasta la interfase de la micela. En este punto el agua puede hidrolizar al oligómero de sílice y, de esta forma, su hidrofilia se ve incrementada pudiendo penetrar en el interior de la micela, donde continúa el proceso de hidrólisis. En el interior de las micelas hay un pH básico, producido por la *n*-octilamina, que cataliza la condensación entre las moléculas del oligómero que han difundido hacia su interior.

- (2) Formación de las semillas de sílice en el interior de las micelas. El proceso de condensación continúa en el interior de las micelas, formándose pequeñas partículas de sílice. Las partículas seguirán creciendo hasta formar semillas estables que pueden difundir desde las micelas hasta el oligómero de sílice. A medida que se aumente la concentración de n-octilamina crecerá el número de micelas y por tanto se formarán mayor cantidad de semillas.
- (3) Crecimiento de las semillas. El oligómero de sílice del medio se condensa sobre la superficie de las semillas con grupos hidroxilos en el interior de las micelas. Este proceso de hidrólisis y condensación se lleva a cabo gracias al agua y a la n-octilamina libres en el medio.
- (4) Empaquetamiento de las partículas y formación del material mesoporoso. Las partículas seguirán creciendo hasta que irremediamente queden en contacto unas con otras, agregándose y formándose el material resultante, formado por un empaquetamiento de esferas de sílice amorfa. Los poros de estos materiales son debidos a los huecos que quedan entre las esferas al empaquetarse.

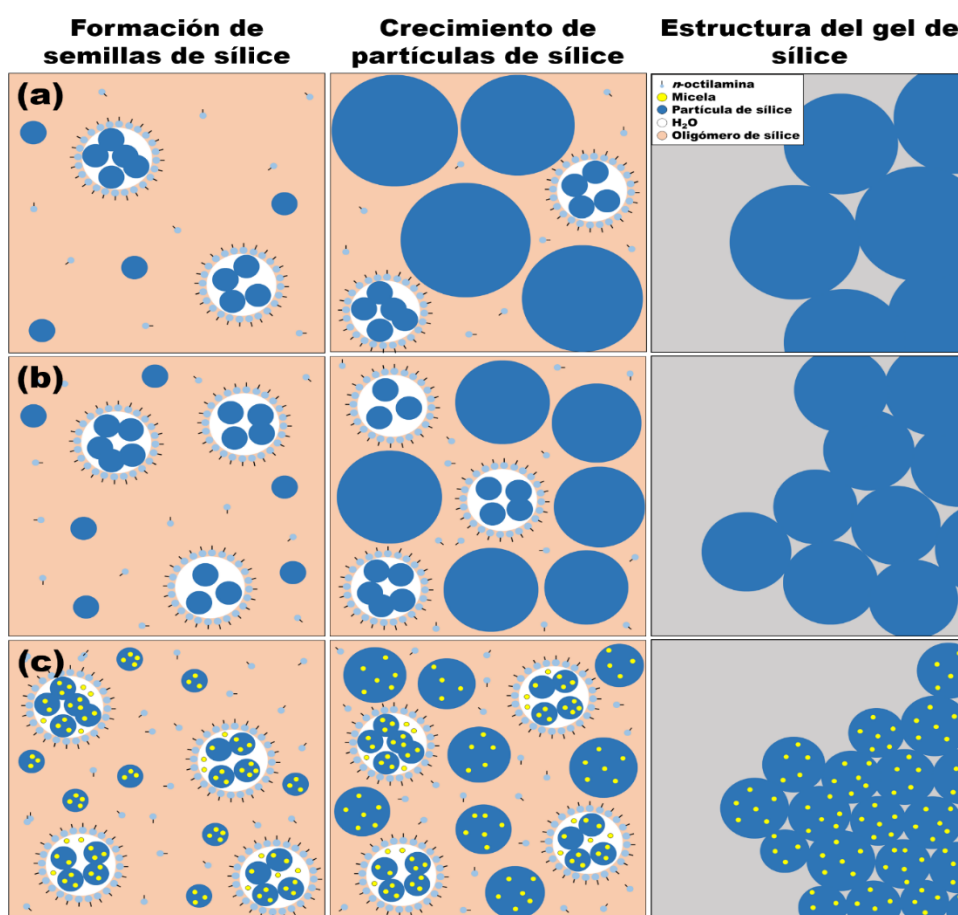


Figura 3.7. Mecanismo de formación de los materiales. a) bajo contenido en n-octilamina, b) contenido intermedio de n-octilamina, c) alto contenido en n-octilamina.

Con el fin de obtener materiales superhidrofugantes, nuestro grupo ha desarrollado una síntesis basada en el proceso anteriormente explicado [27,28]. Para ello, un oligómero de sílice se mezcló con nanopartículas de sílice (40 nm) y un polidimetilsiloxano con grupos OH terminales (PDMS). La síntesis

se realizó en presencia de una disolución acuosa del surfactante n-octilamina, y se homogeneizó mediante una sonda de ultrasonidos. El papel del PDMS es reducir la energía superficial, mientras que las nanopartículas de sílice crean la rugosidad necesaria para producir un efecto repelente al agua, tal como se ha explicado previamente.

3.5. Durabilidad de las superficies superhidrofugantes

A pesar de los muchos avances que se han obtenido en los últimos años en el desarrollo de superficies superhidrofugantes, la durabilidad de dichas superficies continúa siendo su principal problema. Como se ha explicado previamente, para obtener una superficie superhidrofugante es imprescindible reducir la energía superficial y crear rugosidad superficial. Cualquier alteración de dichos requisitos provocará la pérdida total o parcial de la superhidrofobicidad. Es por ello que la aplicación de recubrimientos superhidrofugantes en materiales de construcción, los cuales están expuestos a condiciones de degradación al aire libre, supone un reto [29].

Si el recubrimiento es eliminado completamente, o si se produce la degradación de los grupos responsables de reducir la energía superficial, se obtendrá una superficie hidrofílica. Un ejemplo es la reacción de grupos alcoxi con agua para producir grupos hidroxilos [30], los cuales son hidrofílicos. Además, los recubrimientos basados en resinas pueden ser degradados por la acción de la luz solar [31], perdiendo sus propiedades. En un trabajo reciente de nuestro grupo [28], se comparó la eficacia y durabilidad de dos productos superhidrofugantes. Se concluyó que es un requisito imprescindible que exista una copolimerización entre los componentes orgánicos y los inorgánicos para evitar la pérdida de propiedades hidrofóbicas.

Por otro lado, si se produce la pérdida de rugosidad creada, se perderán las propiedades repelentes de la superficie, ya que ocurre el paso de un estado de Cassie-Baxter (superhidrofóbico) [19] a un estado de Wenzel (sólo hidrofóbico) [18]. Por tanto, es fundamental el desarrollo de recubrimientos con una elevada durabilidad mecánica. Este factor es determinante para la aplicación de dichos recubrimientos en materiales de construcción. [32–35].

4. Objetivos

Este Trabajo de Fin de Grado se ha realizado en el marco del grupo de investigación “Nanomateriales (TEP-243)” que, desde el año 2000, desarrolla nanomateriales para aplicación en la restauración, conservación y protección de elementos de construcción.

El objetivo de este Trabajo de Fin de Grado, es optimizar los materiales hidrofugantes previamente desarrollados por el grupo investigador con objeto de mejorar su durabilidad y adhesión con el sustrato.

Para lograr este objetivo general, se han desglosado los siguientes objetivos particulares:

- 1) Diseño de una ruta sol-gel, utilizando un oligómero de sílice y nanopartículas de sílice hidrofóbicas, las cuales reducen la energía superficial y crean una rugosidad que dota al material de propiedades repelentes. Un surfactante no iónico, n-octilamina, que actúa, (1) como catalizador del proceso sol-gel y (2) reduciendo la presión capilar durante el proceso de secado, evitando la formación de fracturas.
- 2) Caracterización estructural y textural de los productos preparados.
- 3) Aplicación de los productos desarrollados sobre una piedra caliza comúnmente utilizada como material de construcción y evaluación del efecto de los recubrimientos sobre las propiedades hidrofugantes y repelentes del sustrato.
- 4) Caracterización de la rugosidad de las muestras pétreas tratadas y estudio de su relación con el comportamiento hidrófobo del material.
- 5) Evaluación de la durabilidad de los recubrimientos superhidrofugantes desarrollados

5. Procedimiento experimental

5.1. Síntesis de los nanomateriales mediante ruta sol-gel

5.1.1. *Reactivos*

- Wacker® SILICATE TES 40 WN (TES40), es una mezcla de etoxisilanos monoméricos y oligoméricos que tiene una longitud de cadena de aproximadamente 5 unidades Si-O, cuya función es la de precursor polimérico para la formación del gel.
- Partículas Aerosil® NAX 50, a partir de ahora HSi-NPs, comercializadas por Evonik Industries. Son nanopartículas de sílice funcionalizadas con hexametildisilazano (HMDS), el cual las dota de propiedades hidrofóbicas. Poseen un área superficial de aproximadamente $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- n-octilamina (n-8), es un tensioactivo no iónico, con un grado de pureza del 99%, suministrado por Sigma Aldrich, y que cumple dos funciones: Es un catalizador básico en la reacción sol-gel, y además produce la formación de un gel mesoporoso, tal como se ha explicado en el epígrafe 3.4.
- Hexano. Disolvente empleado para disminuir la viscosidad del sol. Es una mezcla de alcanos, comercializado por Panreac.
- Silres® BS 290, es un producto hidrofugante comercial constituido por una mezcla de silanos y siloxanos. Está comercializado por Wacker Chemie AG. y es el producto base que se utiliza en este proyecto para la comparación con los productos preparados en el laboratorio. De acuerdo con su ficha técnica, antes de su aplicación, se diluyó en isopropanol en una relación %v/v entre BS290 e isopropanol del 7%.

5.1.2. *Preparación de los nanomateriales*

Los materiales superhidrofóbicos fueron preparados de acuerdo a la siguiente ruta de síntesis: (1) se mezcló TES40, n-8 y agua desionizada. La relación %v/v de TES40, n-8 y agua fue 98.82, 0.36, y 0.82, respectivamente. El sol fue agitado mediante ultrasonidos durante 10 minutos con una potencia de $2.5 \text{ W} \cdot \text{ml}^{-1}$. (2) Las HSi-NPs, fueron añadidas al sol preparado en cuatro proporciones diferentes: 5, 7, 10 y 20 % en peso con respecto al volumen total de TES40. Con el fin de estudiar la influencia del disolvente (hexano) en los productos, la formulación con el 5% de NPs se preparó sin adicionar hexano, mientras que las formulaciones con mayor concentración de NPs fueron sintetizadas dispersando éstas previamente en hexano. Con ello se pretende que el disolvente, al ser menos denso que el oligómero de sílice, desplace las partículas hidrofóbicas a la superficie. Los productos resultantes fueron homogeneizados mediante agitación en sonda de ultrasonidos durante un minuto, a una potencia de $1 \text{ W} \cdot \text{ml}^{-1}$. En la Figura 5.1 puede observarse un esquema de la ruta de síntesis empleada.

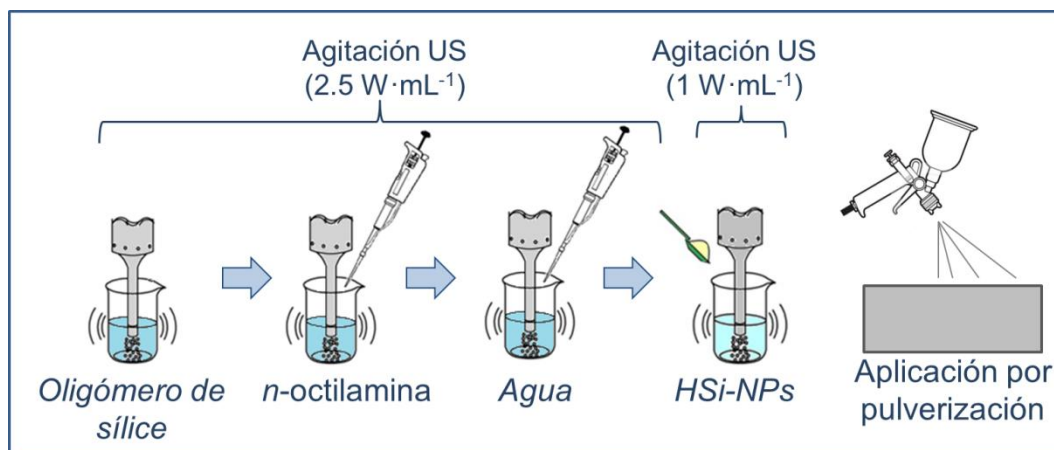


Figura 5.1. Procedimiento de síntesis seguido en la preparación de los productos hidrofugantes.

Los materiales preparados en nuestro laboratorio han sido nombrados con la siguiente nomenclatura: UCA (por Universidad de Cádiz), seguido del porcentaje en peso de partículas respecto del volumen de TES40, y acabado en “S” cuando se incorporan NPs de sílice.

5.2. Caracterización sol-gel

Los productos sintetizados fueron sometidos a una completa caracterización, de acuerdo a los apartados que se describen a continuación, en los siguientes párrafos. Para facilitar la interpretación de los resultados, también se han medido las propiedades sol-gel de un producto sin partículas (UCA)

5.2.1. *Tiempo de gelificación, tiempo de estabilidad y transición sol-gel*

Tras la síntesis de los productos, se trasvasaron 3 ml de cada producto a placas Petri de vidrio de 35 mm de diámetro y se dejaron expuestas a las condiciones del laboratorio (aprox. 25 °C y 45% humedad relativa) para medir el tiempo de gelificación.

También se evaluó la estabilidad de los soles en bote cerrado, guardándose 20 ml de cada producto en botes cerrados de 40 ml.

5.2.2. *Estudio reológico (viscosidad)*

Se realizaron medidas de la viscosidad de los soles, inmediatamente después de su síntesis, usando un viscosímetro DV-H+ de cilindro concéntrico con adaptador UL/Y de Brookfield (Figura 5.2). Las medidas se realizaron a una temperatura de 25°C que se mantuvo constante empleando un baño termostático con recirculación de agua.



Figura 5.2. Viscosímetro DV-H+ de cilindro concéntrico con adaptador UL/Y de Brookfield.

5.2.3. Fisisorción de Nitrógeno

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, las distribuciones de tamaño de poro y el área superficial BET se obtuvieron a partir de la Fisisorción de N_2 con el equipo Autosorb IQ de Quantachrome (Figura 5.3) y posteriormente, fueron discutidas de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [36].



Figura 5.3. Equipo de fisisorción Autosorb IQ de Quantachrome.

5.2.4. Microscopía de Transmisión Electrónica de Alta Resolución (HRTEM)

Los geles sintetizados se analizaron mediante Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) JEOL 2010F en modo HRTEM (Figura 5.4), con objeto de realizar un estudio morfológico de los xerogeles y obtener una estimación del tamaño de partícula.



Figura 5.4. Microscopio de Transmisión Electrónica de alta resolución JEOL 2010F.

5.2.5. Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier (ATR-FTIR)

La Espectroscopía Infrarroja se utilizó para determinar los grupos funcionales y enlaces presentes en los xerogeles obtenidos. Para el registro de los espectros se utilizó un equipo FTIR-8400S de Shidmazu Corporation (Figura 5.5) con resolución de 4 cm^{-1} , trabajando en modo ATR (Reflectancia Total Atenuada). Los espectros fueron determinados en el rango $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$.

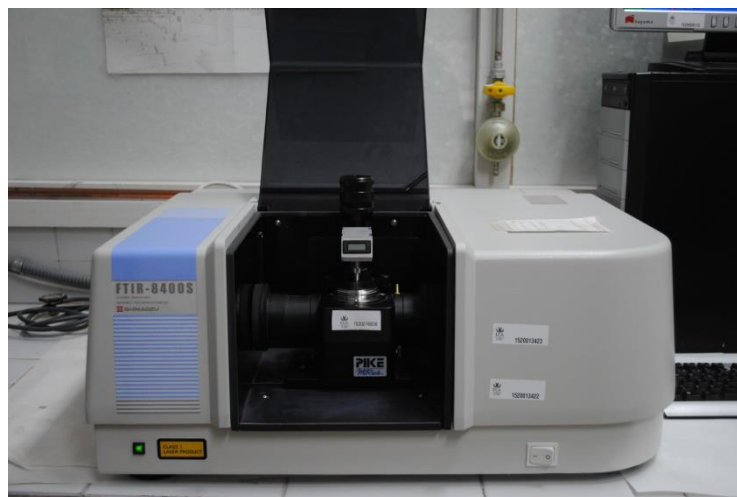


Figura 5.5. Espectroscopio de Infrarrojos por transformadas de Fourier FTIR-8400S de Shidmazu Corporation.

5.3. Aplicación y evaluación sobre la piedra caliza

Los productos sintetizados previamente, se aplicaron como soles, mediante pulverización (presión 2 bares), sobre bloques de piedra caliza, utilizada comúnmente como material de construcción, cortada en probetas de tamaño 4x4x2 cm (Figura 5.6). El exceso de producto se retiró con una corriente de aire, con la misma presión. Estas piedras están compuestas por carbonato cálcico y poseen una porosidad del 4%

La evaluación de las muestras se realizó cuatro meses después de la aplicación, una vez que alcanzaron peso constante. Además, con fines comparativos, el producto comercial BS290, disuelto en isopropanol, y las partículas HSi-NPs, disueltas en hexano, fueron también aplicadas para comprobar la efectividad y durabilidad. La aplicación se realizó en tres muestras por producto.



Figura 5.6. Fotografía de una de las piedras utilizadas como sustrato para el estudio de los nanomateriales preparados.

5.3.1. *Consumo y materia seca*

Con el objetivo de estimar qué cantidad de producto penetró en la roca, se calculó el porcentaje de producto consumido. Para ello, se pesaron la muestra antes (m_0), y justo después de la aplicación del tratamiento (m_f). El porcentaje de producto consumido total (%p/p), que es la cantidad de producto absorbido por cada muestra, se calculó con la siguiente fórmula:

$$\text{Consumo (\%p/p)} = \frac{m_f - m_0}{m_0} \cdot 100$$

Tras la aplicación, las muestras se dejaron secando durante cuatro meses al aire libre en condiciones ambientales del laboratorio (25°C y 30% de humedad relativa) y se controló el peso de las muestras pétreas hasta que se mantuvo constante en todo momento (m_c). Se calculó entonces la cantidad de materia seca (% p/p), que es la cantidad de producto que se mantiene en la muestra tras el secado.

$$\text{Materia seca (\%p/p)} = \frac{m_c - m_0}{m_0} \cdot 100$$

Este parámetro se usó para determinar qué cantidad de producto aplicado queda retenido en la superficie tras los procesos de polimerización y secado de los geles.

5.3.2. Cambio cromático

Con el fin de evaluar los posibles efectos adversos de la aplicación de estos productos en la muestra pétrea, se midió el cambio en el color producido por los tratamientos aplicados en las rocas mediante la escala de color CIE $L^*a^*b^*$, y se calculó la diferencia de color total (ΔE^*) a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Para realizar las medidas se utilizó un colorímetro espectrofotómetro modelo esfera de ColorFlex. Las condiciones en las que se trabaja son las siguientes:

- Iluminante: D65 (Luz solar promedio)
- Luz registrada: Reflejada en todo el espectro visible
- Observador: Patrón 1964 CIE 10°

5.3.3. Determinación de Ángulos de Contacto

La medida del ángulo de contacto se realizó mediante el método de la gota sésil. Este método consiste en colocar una gota de agua con una micro-jeringa sobre la superficie de la muestra de tal manera que la misma quede introducida dentro de la gota. El ángulo de contacto fue medido mediante el ajuste de la forma de la gota a una elipse. El sistema de video-medición y software que se usó fue SCA22 del equipo OCA15 plus de Dataphysics Instruments (Figura 5.7), mientras que para añadir las gotas de agua se usó una micro-jeringa Hamilton de 50 μL DS 500/GT.



Figura 5.7. Equipo OCA15 Plus de Dataphysics Instruments para medir los ángulos de contacto.

El procedimiento fue el siguiente: Primero, una gota de agua destilada de 5 μL se colocó en la superficie del sustrato como se describe en el método de la gota sésil [37]. A continuación, se procedió a evaluar los ángulos de contacto dinámicos, de avance y retroceso, con el método ARCA incluido en

el software del aparato, haciendo que la gota aumente y disminuya $2.5 \mu\text{l}$, a una velocidad de $0.1 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ en tres ciclos, con un tiempo de 3 segundos entre ciclo y ciclo. Los ángulos de avance y retroceso son los ángulos máximo y mínimo medidos cuando la línea de contacto de la gota en la superficie avanza y retrocede. Se realizaron cinco medidas, una en cada esquina y una en el centro de la muestra.

Todo el procedimiento se registró con el sistema de videgrabación indicado anteriormente. Una vez finalizada la cual, se procedió a medir los ángulos de contacto obtenidos. La medida de la hidrofobicidad de la superficie se obtuvo mediante la medida de los ángulos estáticos y la repelencia se midió a partir de la histéresis (diferencia entre ángulo de avance y retroceso).

Además, la repelencia de la superficie al agua también se evaluó midiendo los ángulos de inclinación, con una plataforma de inclinación adjunta al equipamiento OCA15.

5.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido se utilizó para visualizar los cambios producidos en la superficie de las muestras pétreas tras la aplicación de los tratamientos. Para ello se empleó un microscopio Nova NanoSEM 450 de FEI (Figura 5.8). Las muestras se metalizaron con una película de oro mediante “sputtering” con el objetivo de reducir las cargas eléctricas, ya que éstas pueden reducir la calidad y resolución de las imágenes. Además, se analizó la composición de las superficies mediante Espectroscopía de Energía Difusa de rayos X (EDS).



Figura 5.8. Equipo SEM-EDS modelo Nova NanoSEM, de FEI Company, con detector de Rayos X modelo EDAX.

5.3.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Para evaluar el cambio de rugosidad en la superficie de las muestras antes y después de la aplicación de los productos, se utilizó un microscopio de fuerza atómica (AFM) Dulcinea de Nanotec Electrónica

(Figura 5.9). La Rugosidad Cuadrática Media (RMS) fue calculada a partir de imágenes de $2.5\ \mu\text{m} \times 2.5\ \mu\text{m}$

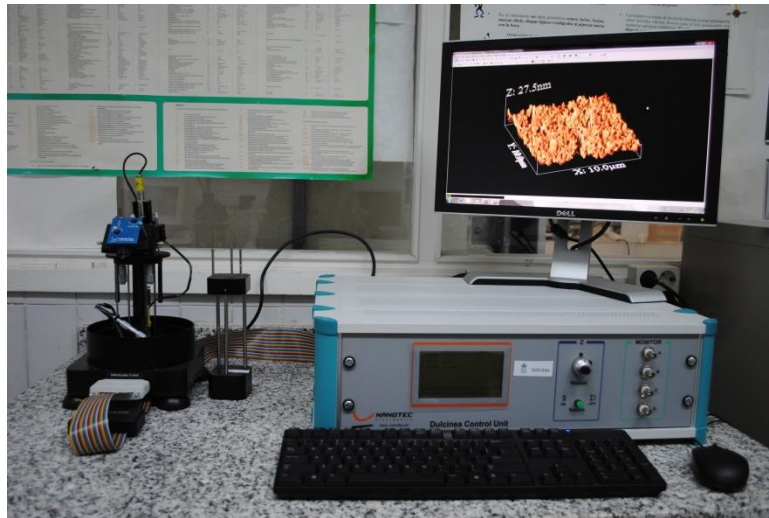


Figura 5.9. Microscopio de fuerza atómica.

5.4. Evaluación de la durabilidad

Para evaluar la durabilidad de los diferentes tratamientos, las muestras aplicadas y evaluadas en el apartado anterior, se sometieron a tres pruebas diferentes.

5.4.1. *Ascenso capilar*

Se realizó sobre las muestras un ensayo de absorción de agua por capilaridad (Figura 5.10), de acuerdo a la norma europea UNE-EN 1925:1999 [38]. Se sumergieron las muestras por una de sus caras durante 48 horas en agua desionizada. Sin embargo, debido a la baja porosidad de la muestra pétreo sin tratar, no se observaron diferencias entre los distintos tratamientos (ninguna muestra absorbió agua, incluida la muestra sin tratar). Se volvieron a medir los ángulos de contacto de las superficies utilizadas en este ensayo, con el fin de determinar la resistencia de los tratamientos a un contacto prolongado con agua.



Figura 5.10. Muestra pétreo durante el ensayo de ascenso capilar.

5.4.2. Test de simulación de lluvia

Para estimar la resistencia al choque del agua de lluvia en las muestras, se realizó un sencillo montaje (Figura 5.11) en el que la superficie de las muestras se sometió a un goteo continuo [30] sobre la superficie de las muestras pétreas, desde aproximadamente 50 cm. El caudal empleado fue de unos 45 mL·s⁻¹.

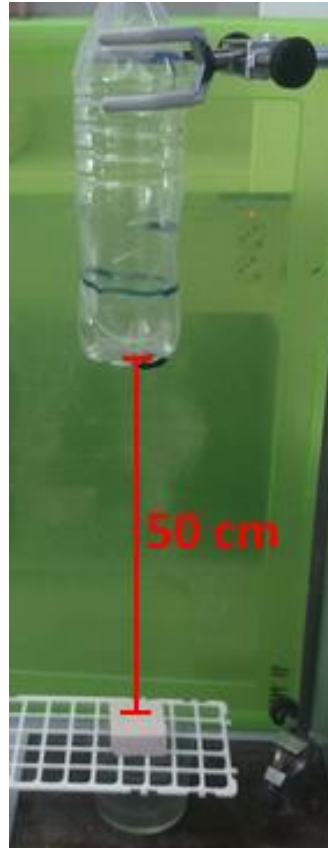


Figura 5.11. Imagen del montaje utilizado para el test de simulación de lluvia.

Se realizó el ensayo para tres volúmenes diferentes de agua, 300, 900 y 1800 L·m⁻² de superficie de probeta ensayada. Tras cada simulación de lluvia se dejaron secar las muestras durante 24 horas en la estufa a 60 °C. A continuación, se realizó el estudio de los ángulos de contacto.

5.4.3. Ensayo de Adhesión (*Peeling test*)

Para comprobar la resistencia mecánica de los recubrimientos superficiales se realizó un Ensayo de Adhesión (Figura 5.12), consistente en colocar un trozo de cinta adhesiva en la superficie de la muestra y retirarla tras un tiempo tal como se describe en el método utilizado por Drdáccký et. al [39]. Dicho test se realizó con una cinta Scotch® Magic™ de la marca 3M.

Se realizaron 20 ciclos por cada muestra, y se midieron los ángulos de contacto después de 5, 10, 15 y 20 ciclos. Tras el último ciclo, se caracterizaron las superficies mediante SEM-EDS y AFM, empleando los equipos y la metodología descritos previamente.

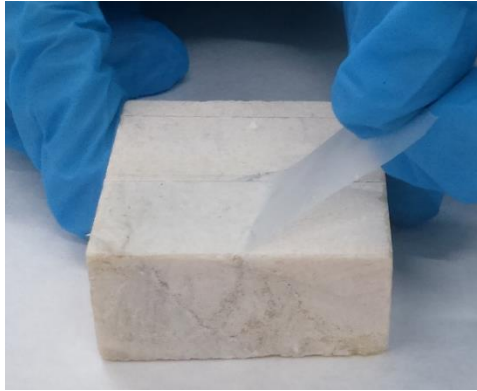


Figura 5.12. Imagen test de adhesión

6. Resultados y discusión

6.1. Caracterización sol-gel

6.1.1. Estudio reológico

Inmediatamente después de la síntesis de los productos, se realizó el estudio reológico de los soles obtenidos. Se representó el esfuerzo cortante frente al gradiente de velocidad. Todos ellos ajustaron a una regresión lineal ($r^2 > 0.99$) por lo que se consideraron newtonianos. La viscosidad se calculó, por tanto, como la pendiente de la recta obtenida. Los datos de viscosidad, el tiempo de gelificación y la estabilidad se muestran en la Tabla 6.1. El dato de viscosidad del producto BS290 diluido en isopropanol, que fue medido en trabajos previos, también ha sido incluido [28].

Tabla 6.1. Valores de viscosidad, tiempo de gelificación y estabilidad de los productos.

Producto	Viscosidad (mPa·s)	Gelificación (horas)	Estabilidad (meses)
BS290	2.68	48	>8
HSi-NPs	---	1	>8
UCA	4.87	24	>8
UCA5S	7.59	24	>8
UCA7S	2.95	24	>8
UCA10S	1.79	2	>8
UCA20S	---	1	>8

Se observó una disminución progresiva de la viscosidad al aumentar el contenido de disolución de partículas en hexano. Esto se debe a la baja viscosidad del hexano (0.294 mPa·s). En el caso del producto comercial BS290, la razón de su reducida viscosidad se asocia a su dilución con isopropanol, como paso previo a su aplicación [37]. En el caso del producto UCA5S se apreció una elevada viscosidad, porque no se añadió disolvente para este producto. Para los productos UCA20S y HSi-NPs no fue posible medir la viscosidad debido al alto contenido en hexano, ya que el límite inferior de medida de nuestro aparato es aproximadamente de 2 mPa·s. En todos los casos el valor de viscosidad fue el adecuado para aplicar los productos por pulverización.

Todos los productos presentaron un tiempo de gelificación inferior a 48 horas. En el caso de nuestros productos, se debió al papel que juega la n-octilamina como catalizador básico y en el producto comercial al catalizador neutro que contiene. Con respecto a las diferencias encontradas entre nuestros productos, se observó una disminución del tiempo de gelificación a medida que aumenta la proporción

de partículas HSi-NPs con respecto al oligómero de sílice. De acuerdo con la bibliografía la presencia de nanopartículas de sílice preformadas acelera la gelificación [40].

Los tiempos de estabilidad en bote cerrado fueron, en todos los casos, superiores a 8 meses, lo que los hace adecuados para una posible comercialización.

6.1.2. Fisisorción de Nitrógeno

La Figura 6.1 muestra las isothermas de fisisorción (izquierda), y la distribución de tamaño de poro (derecha) de los nanomateriales estudiados. Además, la Tabla 6.2 incluye los parámetros texturales, obtenidos por el método DFT.

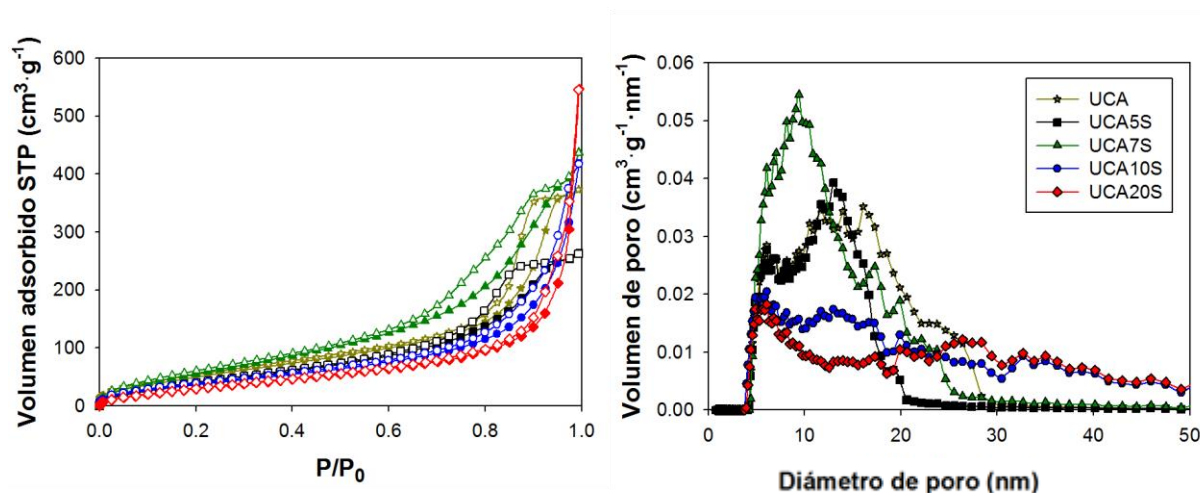


Figura 6.1. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (izquierda) y distribuciones de tamaño de poro (derecha), obtenidas por el método DFT.

Tabla 6.2. Datos texturales de los materiales hidrofugantes preparados.

Producto	Volumen poroso (cm ³ ·g ⁻¹)	Área superficial BET (m ² ·g ⁻¹)
UCA	0.578	217.773
UCA5S	0.407	180.425
UCA7S	0.676	256.702
UCA10S	0.646	157.219
UCA20S	0.845	140.978

Todos nuestros materiales presentaron una isoterma de tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [36]. Con respecto a la histéresis entre las ramas de adsorción y desorción, los productos UCA5S y UCA7S mostraron una histéresis H2 (b), que se caracteriza por su forma triangular y por la aparición de un escalón en la rama de desorción. Este tipo de histéresis es indicativo de materiales mesoporosos

compuestos por partículas de tamaño uniforme. Finalmente, los productos UCA10S y UCA20S presentan una histéresis H1, se caracteriza por una mejor conexión entre poros.

Como puede observarse (Figura 6.1-derecha), el tamaño de poro aumenta con el contenido de partículas HSi-NPs. La Tabla 6.2 muestra como el volumen de poro tiende a incrementarse con el contenido de HSi-NPs. Los valores obtenidos de superficie de área BET, disminuyen significativamente para los productos con mayor proporción de HSi-NPs (UCA10S, y UCA20S), debido al incremento en el tamaño de poro. El incremento del tamaño de poro es consecuencia del aumento de la proporción de HSi-NPs. Además, produce una mejor comunicación en el sistema poroso (cambio de H2 a H1)

6.1.3. Microscopía de Transmisión Electrónica de Alta Resolución (HRTEM)

Para estudiar la morfología y estructura de los nanomateriales sintetizados, se obtuvieron imágenes HRTEM de los mismos.

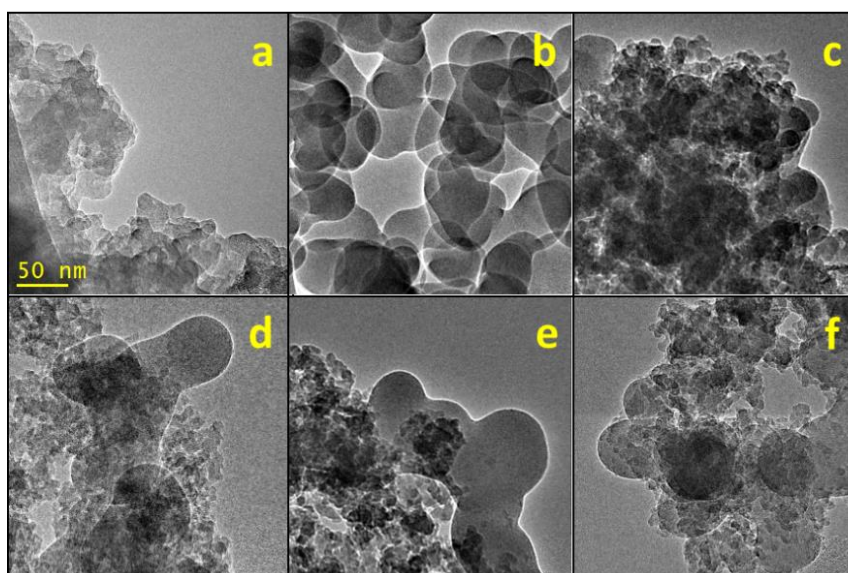


Figura 6.2. Imágenes HRTEM de los nanomateriales sintetizados. (a) UCA, (b) HSi-NPs, (c) UCA5S, (d) UCA7S, (e) UCA10S, y (f) UCA20S.

Para el material sin partículas se observó una matriz de sílice con un tamaño de partícula medio de 20 nm, confirmando el mecanismo descrito en la introducción de esta memoria, basado en la formación de micelas inversas (Figura 6.2.a). Las HSi-NPs poseen un diámetro medio de 45 nm (Figura 6.2.b). Los nanomateriales con partículas mostraron una estructura compuesta por HSi-NPs y una matriz amorfa de sílice. Existen claras diferencias entre el material que no contiene disolvente (UCA5S) y el resto que contiene hexano. Como se observa en la Figura 6.2.c, en el producto UCA5S, las HSi-NPs se integraron dentro de la matriz de sílice, no observándose la presencia de NPs en superficie. Por el contrario, las NPs se sitúan claramente en superficie en los productos con hexano (UCA7S y UCA10S, ver Figura 6.2.d y e, respectivamente), El producto con mayor proporción de disolvente y de NPs (UCA20S, Figura

6.2.f) presentó un comportamiento significativamente diferente. En este caso, las NPs están formando agregados, enlazados por el gel de sílice.

6.1.4. Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier (ATR-FTIR)

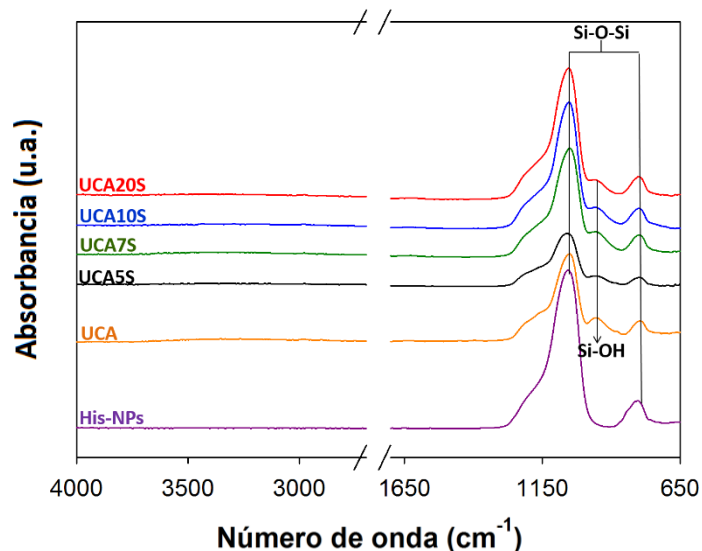


Figura 6.3. Espectros FTIR de los materiales hidrofugantes.

La Figura 6.3 muestra los espectros FTIR de los nanomateriales obtenidos. No se detectaron bandas correspondientes a grupos alquilo (2968 a 2866 cm^{-1}) [41]. Estas bandas deberían aparecer para los productos que contienen HSi-NPs, debido a la presencia de HMDS. Sin embargo, a causa de su baja proporción no pudieron ser detectados en modo ATR. En el espectro de las partículas HSi-NPs, no se observaron bandas pertenecientes a grupos alquilo, pero tampoco aquellas correspondientes a grupos silanoles (Si-OH) debido a su funcionalización. La ausencia de grupos silanoles pone de manifiesto el carácter hidrófobo de estas partículas.

Por otro lado, todos los espectros, (incluyendo el del HSi-NPs) mostraron bandas localizadas a 800 y 1080 cm^{-1} , procedentes de la flexión de los enlaces Si-O-Si, característicos de los compuestos de sílice. La banda a 970 cm^{-1} , que se observó en nuestros productos, corresponde a la vibración de los grupos Si-OH formados durante la hidrólisis del proceso sol-gel [41]. Esta señal es mayor para el producto que no contiene HSi-NPs, y se va reduciendo según la proporción de éstas aumenta.

6.2. Evaluación de la eficacia

6.2.1. Consumo, materia seca y cambio cromático

Todos los ensayos fueron realizados 4 meses después de la aplicación de los productos. Se determinaron los valores promedio de consumo y materia seca de los productos sobre las muestras. Los valores obtenidos fueron muy bajos (en torno a 0.03% p/p para consumo, y 0.02% p/p para materia seca.)

debido principalmente a la baja porosidad de la piedra, en torno al 4%, que produce una reducida penetración de producto en la estructura porosa de la piedra.

Además, se midió el cambio de color total (ΔE^*) (ver Tabla 6.3) con objeto de evaluar los posibles efectos adversos provocados por la aplicación de los productos. Se considera que ha habido un cambio de color cuando el vector diferencia de color total, es igual o supera al valor límite de percepción del ojo humano [42], que es ΔE^* igual a cinco. La muestra tratada con el producto comercial (BS290) y la muestra tratada con las partículas (HSi-NPs) presentaron una variación muy significativa (mayor de 10). Por el contrario, todos los productos UCA generaron cambios de color inferiores a la percepción del ojo humano [42] (menores que 5, y en algunos casos menores que 3).

6.2.2. Estudio de los ángulos de contacto

La Tabla 6.3 muestra los valores de ángulos de contacto de microgotas de agua depositadas sobre la superficie de las muestras pétreas. Todos los tratamientos produjeron un incremento significativo del ángulo de contacto respecto a la muestra sin tratar. El producto comercial BS290 generó valores de ángulos de contacto estáticos superiores a 90° (superficie hidrofóbica), Las muestras pétreas tratadas con el producto desarrollado en nuestro laboratorio, así como aquellas tratadas con las partículas HSi-NPs, mostraron valores de ángulo de contacto estático de alrededor de 150° (comportamiento superhidrofóbico), observándose un incremento de estos valores al aumentar el contenido de las partículas HSi-NPs.

Tabla 6.3. Ángulos de contacto de microgotas de agua, depositadas sobre probetas de piedra caliza, tras cuatro meses de aplicación. Siendo θ = Ángulo estático; H = Histéresis e I = Inclinación

Producto	θ ($^\circ$)	H ($^\circ$)	I ($^\circ$)	ΔE^*
Sin tratar	25 \pm 1	---	Extiende	---
BS290	110 \pm 2	15 \pm 2	180 \pm 0	10.21 \pm 0.44
HSi-NPs	152 \pm 4	3 \pm 1	5 \pm 2	11.15 \pm 3.42
UCA5S	150 \pm 1	6 \pm 2	10 \pm 3	3.15 \pm 0.75
UCA7S	153 \pm 2	3 \pm 2	10 \pm 2	3.25 \pm 1.14
UCA10S	155 \pm 2	4 \pm 1	9 \pm 1	2.42 \pm 0.25
UCA20S	155 \pm 1	2 \pm 1	5 \pm 1	2.50 \pm 0.50

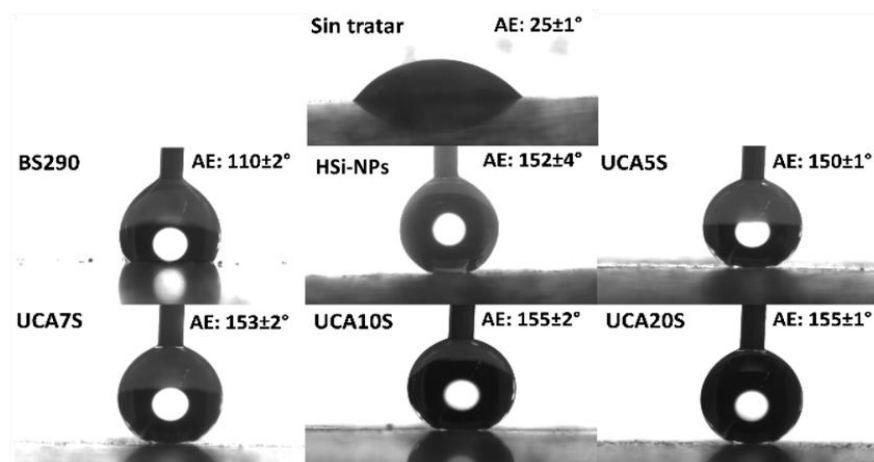


Figura 6.4. Imágenes de gotas de agua sobre la superficie de las muestras.

Las propiedades repelentes de los productos aplicados, se caracterizaron calculando el valor de histéresis, y midiendo el ángulo de inclinación. En el caso de la superficie sin tratar, la gota se extendió rápidamente en la superficie, antes de que se pudiera realizar alguna medida de repelencia. Por otro lado, el producto comercial BS290, mostró altos valores de histéresis (15°), característicos de una superficie con propiedades no repelentes, como se ha demostrado con la medida de su ángulo de inclinación (180°). La gota se mantuvo sujeta a la superficie, incluso cuando ésta estaba completamente invertida. Por el contrario, todos nuestros productos, mostraron valores de histéresis menores a 10° y ángulos de inclinación inferiores a 10° (comportamiento superhidrofóbico), lo que demuestra sus propiedades repelentes. La muestra tratada con las partículas HSi-NPs, también mostró propiedades repelentes, con histéresis de 3° y ángulo de inclinación de 5°. Con respecto a las diferencias entre nuestros productos se redujo tanto la histéresis como la inclinación, lo que confirma el aumento de repelencia al aumentar el contenido de partículas HSi-NPs.

6.2.3. Estudio de la superficie de las piedras mediante SEM-EDS y AFM

De acuerdo con la bibliografía [18,27,28,43], es necesario que se cumplan dos condiciones para obtener una superficie superhidrofóbica: (1) reducir la energía libre superficial, mediante modificación química de la superficie y, (2) que se cree una rugosidad que permita un estado Cassie-Baxter que cree un composite aire-agua. Con el fin de estudiar los cambios producidos en rugosidad en la superficie de la muestra, se realizó un estudio topográfico de las muestras, mediante SEM y AFM. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.5.

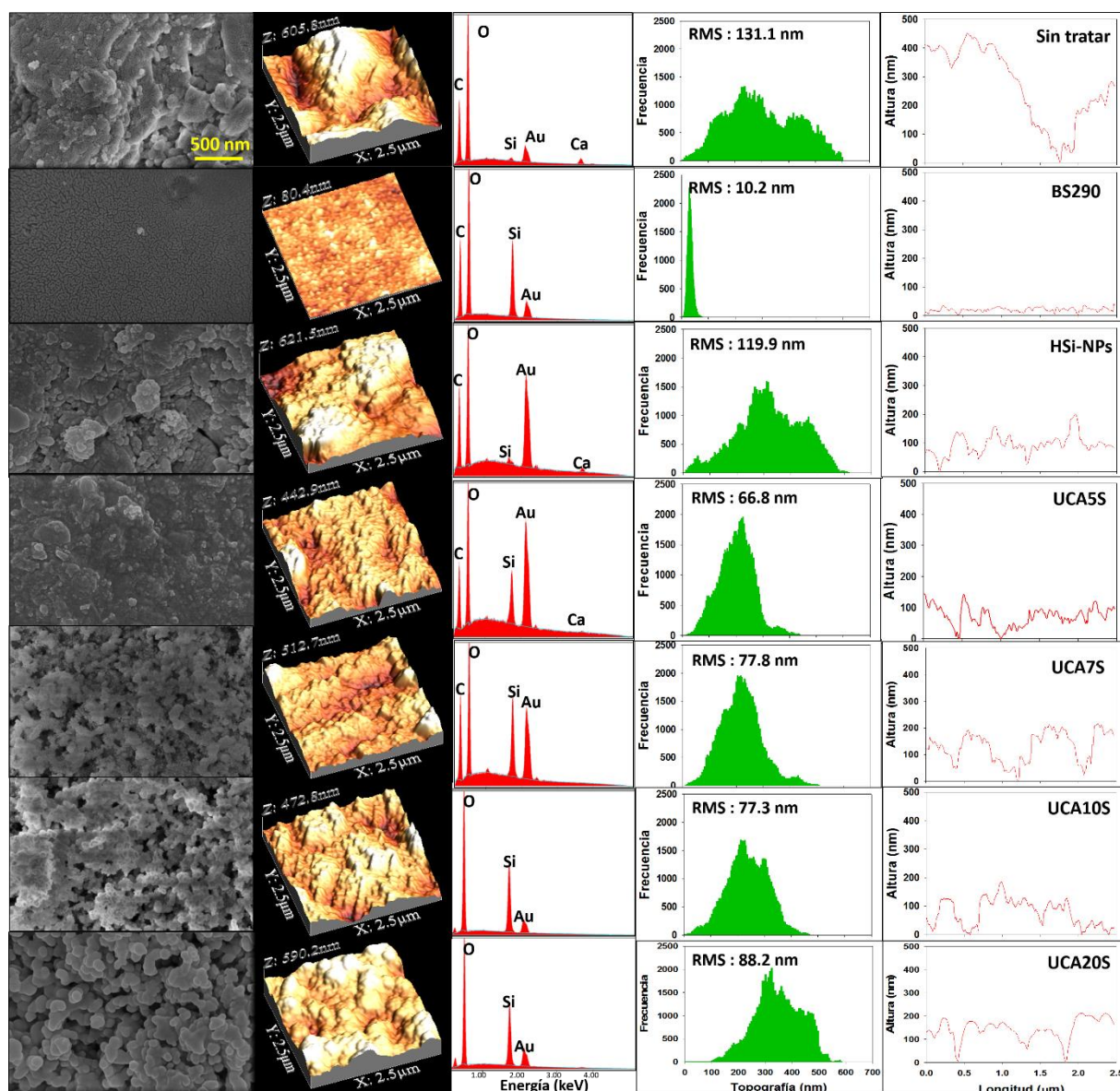


Figura 6.5. Imagen SEM (primera columna), imagen 3D de AFM de la zona estudiada (segunda columna), EDS (tercera columna), gráfica de distribución de alturas (cuarta columna) y gráfica de perfiles de rugosidad de las muestras estudiadas.

Las imágenes SEM mostraron una superficie heterogénea para la muestra sin tratar. En el caso de la muestra aplicada con BS290, se formó un recubrimiento uniforme sobre toda la superficie. Respecto a la superficie tratada con HSi-NPs, ésta mostró agregados de NPs irregularmente distribuidos. Por otro lado, todas las muestras pétreas tratadas con nuestros productos mostraron una distribución homogénea de los recubrimientos. Con respecto a las diferencias entre nuestros tratamientos, el recubrimiento del producto sin disolvente originó una superficie rugosa por la presencia de las nanopartículas HSi-NPs en su composición. Sin embargo, de acuerdo con las fotografías de HRTEM estas partículas no se encuentran en superficie, sino que estarían en el interior de la matriz de sílice, como se discutió en las imágenes de HRTEM (Figura 6.2.c).

En el caso de los productos UCA7S y UCA10S, las HSi-NPs se observaron claramente en la superficie, obteniéndose una distribución homogénea. Finalmente, la superficie tratada con UCA20S mostró partículas más grandes en superficie que los tratamientos anteriores, como consecuencia de la agregación entre HSi-NPs, tal como se observó en HRTEM (Figura 6.2.f).

De acuerdo a los espectros EDS, la superficie sin tratar está compuesta principalmente por carbono, oxígeno y calcio, que son elementos característicos de las piedras calizas. También se detectó una señal poco intensa de silicio, debida a las impurezas de la piedra. Con respecto a las superficies tratadas, todas mostraron un incremento en la intensidad de la señal de silicio, por la presencia de recubrimientos de sílice en la superficie. Esta señal es menos intensa en el caso de las partículas HSi-NPs, ya que no crea un recubrimiento continuo en la superficie, (como se aprecia en la Figura 6.5-tercera columna), a diferencia de nuestros recubrimientos o el producto comercial. Para nuestros recubrimientos, se detectó una señal muy intensa de silicio, que pone de manifiesto la formación de un recubrimiento homogéneo y continuo en la superficie de las muestras.

El estudio de la rugosidad se realizó mediante AFM. En la Figura 6.5-segunda columna, puede observarse las imágenes 3D de las superficies. La muestra pétreo sin tratar mostró una superficie totalmente heterogénea, que fue completamente cubierta por todos los tratamientos. En el caso de la superficie tratada con el producto comercial, la rugosidad disminuyó drásticamente, ya que forma un recubrimiento totalmente liso. En el caso de la muestra pétreo tratada con las partículas disueltas en hexano, se observaron agregados de NPs heterogéneamente distribuidos, corroborando la formación de un recubrimiento discontinuo. En cuanto a las muestras pétreas tratadas con nuestros productos, se observó la formación de agregados homogéneos de nanopartículas en la superficie. El tamaño de estos agregados se incrementó con la proporción de HSi-NPs en los productos. Estos datos confirman los observados previamente por TEM, y Fisisorción de Nitrógeno.

En la cuarta columna de la Figura 6.5 se muestra la distribución de alturas de las muestras tratadas y sin tratar, junto con su valor de Rugosidad Cuadrática Media (RMS) La muestra sin tratar mostró un valor alto de rugosidad (RMS) con una distribución de alturas muy irregular, debido a la heterogeneidad de su superficie. Todos los tratamientos aplicados redujeron el valor RMS y homogeneizaron las superficies. En el caso de la muestra tratada con el producto comercial, esta disminución fue muy evidente, como muestran las imágenes 3D de AFM. En el caso de la muestra tratada con las partículas comerciales, el valor de rugosidad aumentó con respecto al resto de los tratamientos. No obstante, se obtuvo una distribución de alturas heterogénea debido a la distribución irregular de las nanopartículas, que también es responsable del gran cambio de color observado en esta muestra como se ha discutido previamente (ver Tabla 6.3).

La comparación entre nuestros tratamientos pone de manifiesto que no existen variaciones significativas en las distribuciones de alturas. Sin embargo, se apreció una ligera tendencia de aumento para el valor RMS con la proporción de HSi-NPs.

Por último, la quinta columna de la Figura 6.5 muestra los perfiles de rugosidad obtenidos para las diferentes muestras tratadas y sin tratar. La muestra sin tratar mostró un perfil heterogéneo con grandes valles, mientras que el producto comercial cubrió estos valles completamente, obteniéndose un perfil casi plano. En cuanto a los sustratos pétreos tratados con las partículas HSi-NPs y con nuestros productos los perfiles mostraron picos uniformemente separados, debidos a la presencia de un recubrimiento nanoparticulado.

Como se ha discutido en trabajos previos del grupo, la presencia de picos uniformemente separados, permite la creación de bolsas de aire [27,28] entre la superficie y el agua, con la consecuencia de la formación de un estado Cassie-Baxter que produce repelencia [44–46].

Como se observa en la Figura 6.5, el aumento en la proporción de HSi-NPs en nuestros productos, provocó un incremento del tamaño de los agregados, aumentando esta estructura rugosa. Al aumentar la proporción de HSi-NPs se incrementa la rugosidad debido al aumento de tamaño de agregados, discutido previamente, incrementando los valores de ángulos de contacto y reduciendo los valores de histéresis.

6.3. Evaluación de la durabilidad

Para comprobar la durabilidad de los productos aplicados, se realizaron tres ensayos diferentes

6.3.1. *Absorción por capilaridad*

La cara tratada de las muestras se puso en contacto con agua desionizada durante 48 horas. Este ensayo tiene un objetivo doble: (1) comprobar la resistencia de los grupos responsables de reducir la energía superficial del recubrimiento, tras un tiempo prolongado de contacto con el agua, y (2) determinar si las nanopartículas usadas en los recubrimientos se eliminan debido al contacto con el agua. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Figura 6.6.

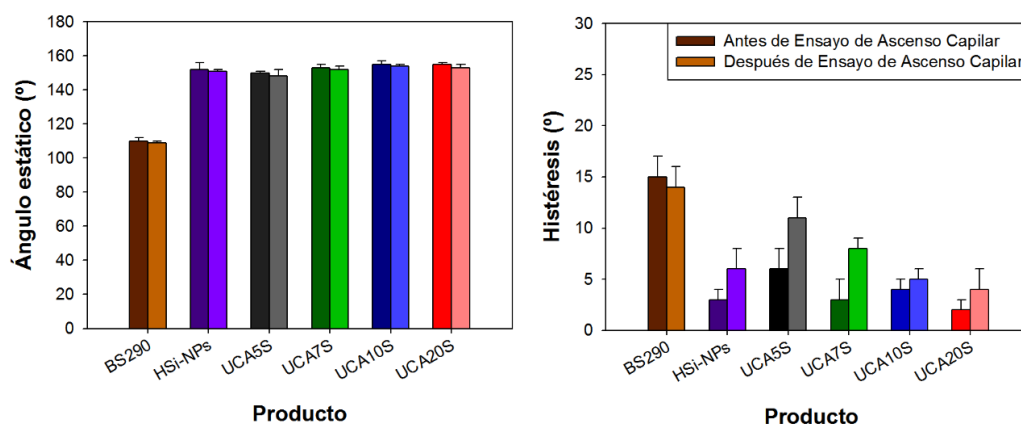


Figura 6.6. Ángulos de contacto de microgotas de agua, depositadas sobre probetas de piedra, tras un ensayo de absorción.

Tras el ensayo de absorción, no se produjeron cambios significativos en los ángulos de contacto. Todos los recubrimientos, con excepción de UCA5S, mantienen sus propiedades superhidrofugantes (o hidrofugantes en el caso del producto comercial). El producto sin disolvente (UCA5S) mostró una ligera reducción de su ángulo de contacto y un aumento de su histéresis. Como se mostró previamente en las imágenes de HRTEM (Figura 6.2.c) y SEM (Figura 6.5, primera columna), las HSi-NPs no se encuentran en la superficie de la matriz de sílice en este tratamiento, así que, la disminución de energía libre superficial no se debe a la funcionalización de las HSi-NPs, sino a los grupos etoxi remanentes del oligómero de sílice, que, tras el contacto con agua, iniciaron su hidrólisis a grupos silanoles (los cuales son hidrofílicos).

6.3.2. Simulación de lluvia

Se llevó a cabo un ensayo de lluvia midiéndose posteriormente los ángulos obtenidos que se muestran en la Figura 6.7. Este ensayo tiene como objetivo, demostrar la estabilidad química de los recubrimientos contra una caída continua de agua sobre la muestra, así como determinar la resistencia de los recubrimientos contra el impacto del agua.

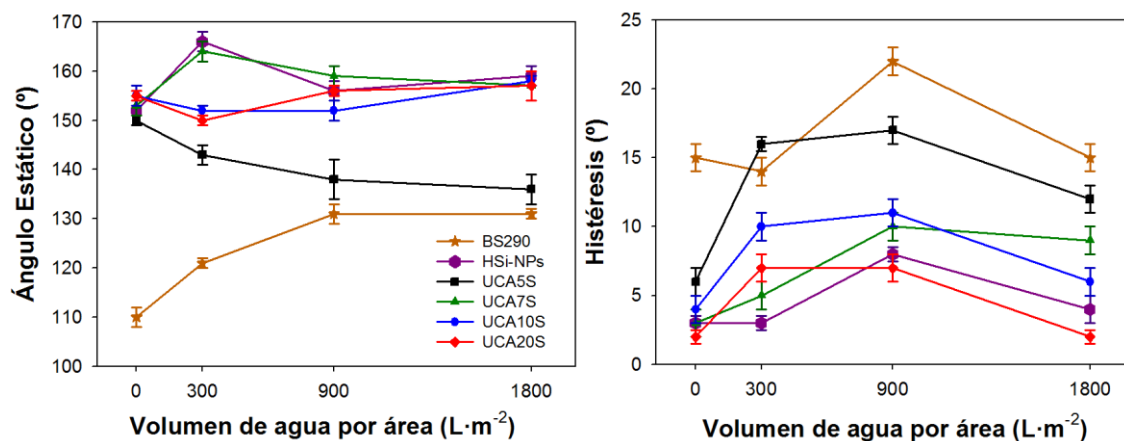


Figura 6.7. Ángulos de contacto e histéresis obtenidos, tras la simulación de lluvia para los distintos volúmenes utilizados.

No se producen cambios significativos en los ángulos de contacto medidos para ninguna de las muestras pétreas tratadas, con excepción del producto UCA5S que mostró una reducción en el ángulo de contacto estático y un aumento en la histéresis. Como se ha mencionado anteriormente, la mayor disminución del ángulo de contacto de este producto es debida a la hidrólisis de los grupos etoxi superficiales.

Como resumen de lo expuesto en los ensayos de absorción y simulación de lluvia, se concluye que todos los recubrimientos son resistentes al agua. La matriz de sílice se adhiere al sustrato pétreo y es capaz de actuar como sostén de las HSi-NPs.

Además, los ensayos realizados demuestran una gran resistencia química de los recubrimientos que contienen las NPs al contacto con el agua. Esto se debe a la funcionalización de las partículas HSi-NPs con HMDS. De acuerdo a la bibliografía, [47] éste enlaza con los grupos OH de las NPs de sílice dando lugar a enlaces covalentes Si-O-Si, tal como se observa en la Figura 6.8. Estos enlaces tienen una elevada energía y no son susceptibles de ser hidrolizados. La resistencia química también se observó en el producto comercial BS290, en este caso debido a la alta energía de los enlaces Si-C, que no se pueden romper por hidrólisis [30,48].

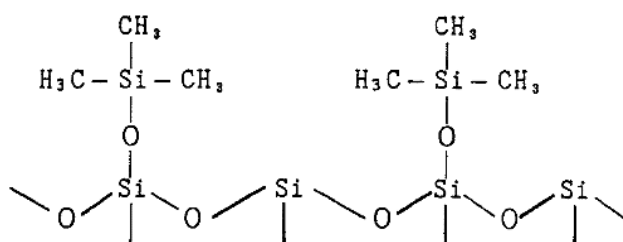


Figura 6.8. Esquema de enlace del HMDS a la superficie de las NPs.

6.3.3. Ensayo de Adhesión (Peeling test)

Finalmente, para comprobar la adherencia de los productos a las muestras pétreas tratadas, se realizó un ensayo de adhesión. Se midieron los ángulos de contacto después de 5, 10, 15 y 20 ensayos (ver Figura 6.9).

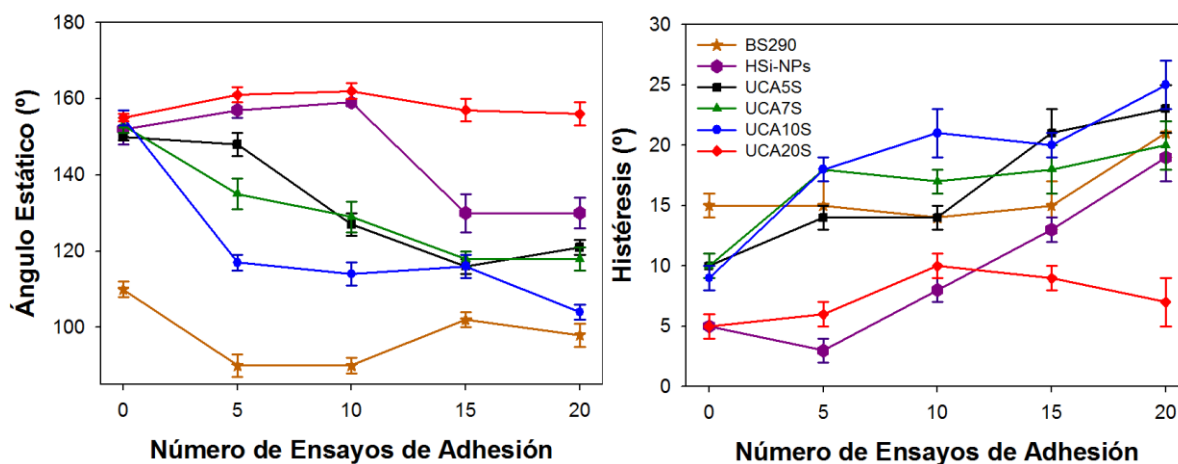


Figura 6.9. Datos de los ángulos estáticos y de la histéresis, tras las sucesivas pruebas de adhesión realizados a las muestras pétreas.

Se observó una rápida pérdida de las propiedades superhidrofóbicas (o hidrofóbicas para BS290) para todos los productos, excepto UCA20S. En el caso de las partículas HSi-NPs, las propiedades superhidrofugantes se mantuvieron hasta 10 ensayos de adhesión. Posteriormente, se observó una disminución significativa del ángulo de contacto estático y un aumento de la histéresis, perdiendo sus propiedades superhidrofugantes.

Para las muestras tratadas con los productos UCA se observó una rápida y progresiva pérdida de las propiedades superhidrofugantes, con la única excepción del producto UCA20S, que mantuvo las propiedades superhidrofugantes incluso después de veinte series de ensayos de adhesión.

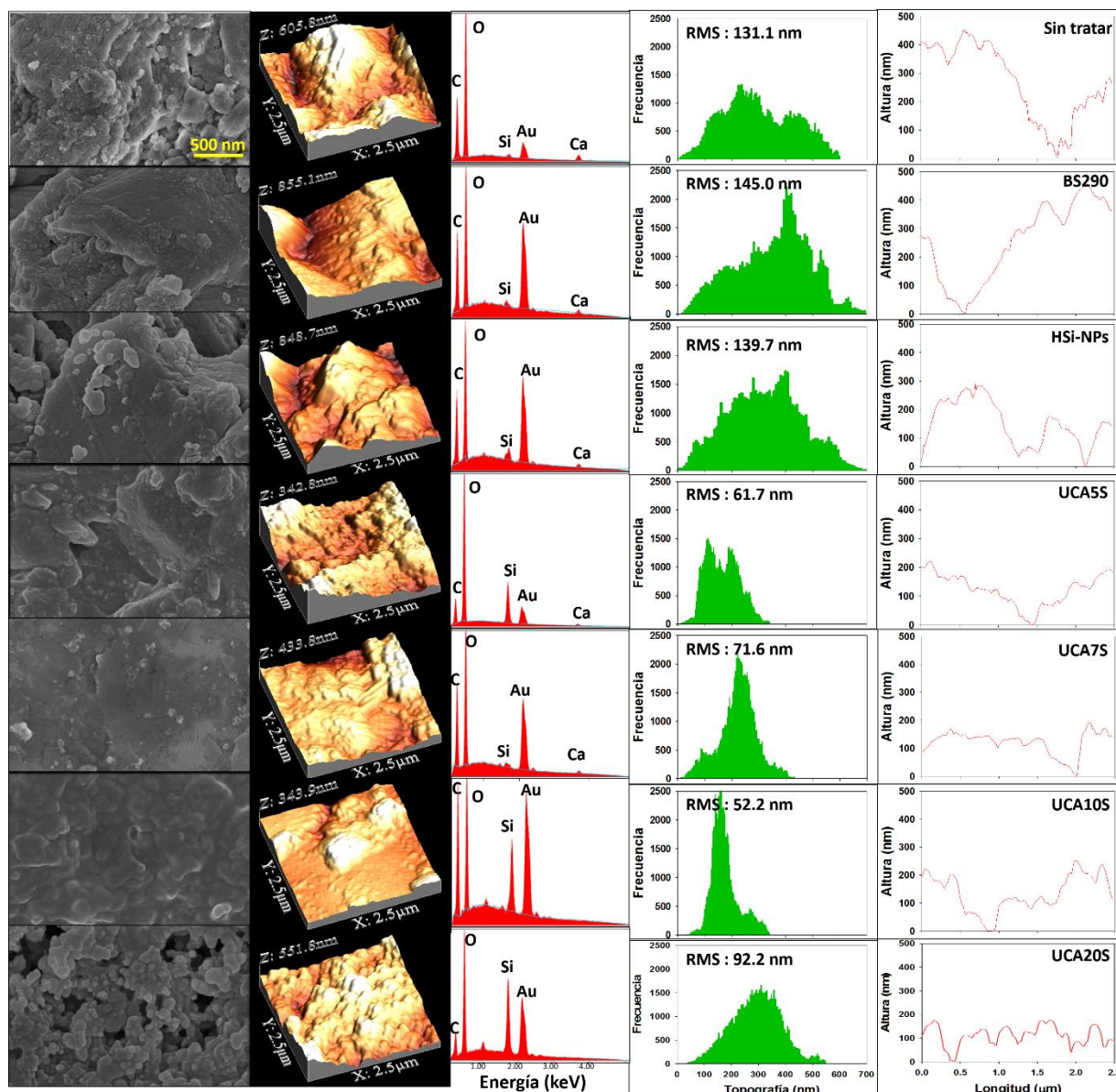


Figura 6.10. Representación de la imagen de SEM (primera columna), imagen 3D de la rugosidad de la superficie obtenida por AFM (segunda columna) espectro de dispersión de Rayos X (tercera columna), distribución de alturas (cuarta columna) y perfil de rugosidad de las muestras (quinta columna) después de veinte series de Ensayos de Adhesión.

Para explicar la pérdida de las propiedades superhidrofugantes (y la conservación de estas en el producto UCA20S), se realizó un completo análisis de la superficie mediante AFM y SEM-EDS, después de veinte ensayos de adhesión. (Ver Figura 6.10).

La Figura 6.10 (primera columna) muestra las imágenes de SEM de las superficies tratadas. Para las muestras pétreas tratadas con BS290 y HSi-NPs, se apreció la pérdida de los recubrimientos, dejando expuesta la superficie sin tratar. Esto es confirmado por los espectros EDS (Figura 6.10-tercera columna), los cuales muestran una evidente disminución de la señal de Si, respecto del valor original.

Este comportamiento pone de manifiesto la existencia de una adherencia inferior a la requerida para soportar una alteración mecánica entre estos productos y el sustrato pétreo. En el caso de nuestros productos, el comportamiento fue diferente. Para UCA5S, UCA7S y UCA10S, las HSi-NPs fueron eliminadas, pero se observó la permanencia de la matriz de sílice. Esto se demuestra gracias a la intensa señal de Si presente en los espectros de EDS de dichas muestras. Sin embargo, las HSi-NPs fueron eliminadas como se observa en la desaparición de las nanopartículas en las imágenes de SEM. Por otro lado, la superficie tratada con UCA20S apenas mostró cambios tras los ensayos de adhesión.

Respecto a la distribución de alturas de rugosidad de las muestras tratadas (Figura 6.10-cuarta columna), se apreció una distribución de alturas más heterogénea para el producto comercial, como consecuencia de la pérdida parcial del recubrimiento y las HSi-NPs. Además de valores de rugosidad RMS más altos, debido a la heterogeneidad creada en dichas superficies. En el caso de nuestros productos, se obtuvo una distribución de alturas homogénea, sin cambios significativos.

En los perfiles de rugosidad (Figura 6.10-quinta columna) de las muestras pétreas tratadas, se observaron perfiles heterogéneos con grandes valles para las superficies aplicadas con los productos BS290 y HSi-NPs. Para nuestros productos, el producto UCA20S es el único que tiene una rugosidad característica del estado Cassie-Baxter.

6.3.4. Modelo propuesto para la estructura de los recubrimientos desarrollados

La Figura 6.11 muestra un modelo de las estructuras obtenidas basado en las fotografías de HRTEM previamente discutidas (Figura 6.2)

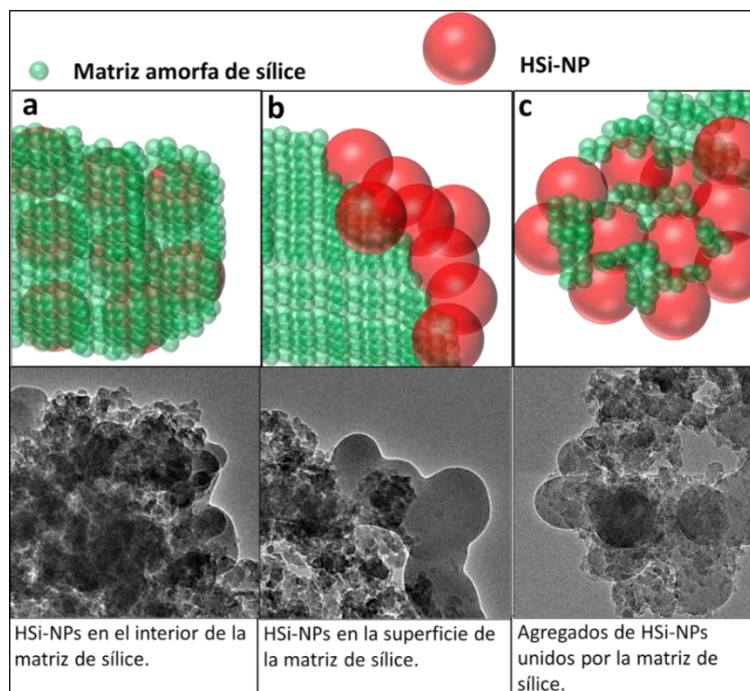


Figura 6.11. Modelo de las estructuras obtenidas basado en las fotografías de HRTEM previamente discutidas.

Para el producto que no contiene disolvente (UCA5S, Figura 6.11.a), las HSi-NPs se sitúan en el interior de la matriz de sílice. Debido a esto, dichas NPs no son capaces de generar un efecto superhidrofóbico cuando este producto es aplicado sobre una superficie. No obstante, este producto presenta inicialmente propiedades superhidrofugantes debido a la presencia de grupos etoxi en su superficie; sin embargo, dichos grupos son hidrolizados en contacto con agua, como se demostró en el ensayo de Ascenso Capilar y en el ensayo de Simulación de Lluvia. Por tanto, no producen un recubrimiento duradero.

Para los productos UCA7S y UCA10S (en la Figura 6.11.b se representa UCA10S), la utilización de hexano como disolvente permite la migración de las HSi-NPs a la superficie de la matriz, dotando de propiedades superhidrofugantes a las superficies tratadas con estos productos. Sin embargo, una vez que la primera capa de recubrimiento es eliminada durante el ensayo de adhesión, el recubrimiento pierde las propiedades superhidrofóbicas. Sólo se mantiene la matriz de sílice, como se demuestra en las imágenes de SEM-EDS (Figura 6.10). Esta matriz de sílice contiene grupos etoxi remanentes, que son capaces de reducir la energía superficial, produciendo un efecto hidrofóbico, tal como se ha explicado previamente. Sin embargo, esos grupos se perderán progresivamente, convirtiéndose en grupos silanoles. Resultados similares fueron reportados por Manca et al [49] que obtuvo recubrimientos superhidrofóbicos aplicando nanopartículas de sílice hidrofóbicas (funcionalizadas con tetrametilsiloxano) en una superficie de vidrio, previamente tratada con un gel de sílice que actúa como unión de las nanopartículas al sustrato. Tras un ensayo de durabilidad en el exterior, se demostró que las nanopartículas que no estaban unidas de forma eficiente, se eliminaban de la superficie, dejando el gel hidrofílico.

Con respecto al producto con la mayor concentración de partículas HSi-NPs, (UCA20S, Figura 6.11.c), el comportamiento es totalmente diferente. Como se discutió anteriormente en las imágenes HRTEM (Figura 6.2.f), así como de SEM y AFM, antes y después del Ensayo de Adhesión (Figura 6.5 y 6.10, respectivamente), se observa la presencia de partículas más grandes para el producto UCA20S que para el producto UCA7S o UCA10S, que puede significar que la matriz de sílice está actuando como un aglutinante entre las nanopartículas HSi-NPs, generando agregados de partículas. Esto significa que cuando la capa superior de nanopartículas hidrofóbicas se elimina, existe otra capa debajo de ésta, manteniendo las propiedades superhidrofugantes.

7. Conclusiones

A partir de los resultados se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Se ha desarrollado un método sencillo que permite producir un recubrimiento superhidrofugante con elevada durabilidad para aplicación específica en materiales de construcción.
- La adición de nanopartículas hidrofóbicas a un oligómero de sílice ha permitido disminuir la energía superficial del recubrimiento y generar una rugosidad característica de un estado Cassie-Baxter. La sinergia entre ambos efectos dota al sustrato de propiedades superhidrofugantes.
- La proporción de NPs en el material es un factor fundamental para lograr un efecto superhidrofugante duradero, porque promueve la formación de un recubrimiento de agregados de partículas enlazadas por la matriz de sílice, que es capaz de adherirse al sustrato.

8. Bibliografía

- [1] P. Lopez-Arce, E. Doehne, W. Martin, S. Pinchin, Sales de sulfato magnésico y materiales de edificios históricos: simulación experimental de laminaciones en calizas mediante ciclos de humedad relativa y cristalización de sales, *Mater. Construcción*. 58 (2008) 125–142. doi:10.3989/mc.2008.v58.i289-290.77.
- [2] A.E. Charola, Acid rain effects on stone monuments, *J. Chem. Educ.* 64 (1987) 436. doi:10.1021/ed064p436.
- [3] H. Bravo A., R. Soto A., R. Sosa E., P. Sanchez A., A.L. Alarcon J., J. Kahl, J. Ruiz B., Effect of acid rain on building material of the El Tajín archaeological zone in Veracruz, Mexico, *Environ. Pollut.* 144 (2006) 655–660. doi:10.1016/j.envpol.2005.12.052.
- [4] M. Saheb, A. Chabas, J.-D. Mertz, E. Colas, O. Rozenbaum, J.-P. Sizun, S. Nowak, L. Gentaz, A. Verney-Carron, Weathering of limestone after several decades in an urban environment, *Corros. Sci.* 111 (2016) 742–752. doi:10.1016/j.corsci.2016.06.015.
- [5] G.C. Allen, A. El-Turki, K.R. Hallam, D. McLaughlin, M. Stacey, Role of NO₂ and SO₂ in degradation of limestone, *Br. Corros. J.* 35 (2000) 35–38. doi:10.1179/000705900101501047.
- [6] E.M. Winkler, *Stone in Architecture*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1997. doi:10.1007/978-3-662-10070-7.
- [7] T. Young, An Essay on the Cohesion of Fluids, *Philos. Trans. R. Soc. London*. 95 (1805) 65–87. doi:10.1098/rstl.1805.0005.
- [8] P.N. Manoudis, I. Karapanagiotis, A. Tsakalof, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou, Superhydrophobic Composite Films Produced on Various Substrates, *Langmuir*. 24 (2008) 11225–11232. doi:10.1021/la801817e.
- [9] M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces, *Langmuir*. 16 (2000) 5754–5760. doi:10.1021/la991660o.
- [10] L. Gao, T.J. McCarthy, Wetting 101° †, *Langmuir*. 25 (2009) 14105–14115. doi:10.1021/la902206c.
- [11] L. Gao, T.J. McCarthy, A Perfectly Hydrophobic Surface ($\theta_A / \theta_R = 180^\circ / 180^\circ$), *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 9052–9053. doi:10.1021/ja062943n.

- [12] W. Barthlott, C. Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*. 202 (1997) 1–8. doi:10.1007/s004250050096.
- [13] B. Bhushan, E.K. Her, Fabrication of Superhydrophobic Surfaces with High and Low Adhesion Inspired from Rose Petal, *Langmuir*. 26 (2010) 8207–8217. doi:10.1021/la904585j.
- [14] T. Sun, L. Feng, X. Gao, L. Jiang, Bioinspired Surfaces with Special Wettability, *Acc. Chem. Res.* 38 (2005) 644–652. doi:10.1021/ar040224c.
- [15] S.M. Kelleher, O. Habimana, J. Lawler, B. O’ Reilly, S. Daniels, E. Casey, A. Cowley, Cicada Wing Surface Topography: An Investigation into the Bactericidal Properties of Nanostructural Features, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 14966–14974. doi:10.1021/acsami.5b08309.
- [16] G. Zhang, J. Zhang, G. Xie, Z. Liu, H. Shao, Cicada Wings: A Stamp from Nature for Nanoimprint Lithography, *Small*. 2 (2006) 1440–1443. doi:10.1002/sml.200600255.
- [17] T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, Y. Ueda, The Lowest Surface Free Energy Based on $-CF_3$ Alignment, *Langmuir*. 15 (1999) 4321–4323. doi:10.1021/la981727s.
- [18] R.N. Wenzel, Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988–994. doi:10.1021/ie50320a024.
- [19] A.B.D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944) 546. doi:10.1039/tf9444000546.
- [20] G. McHale, S. Aqil, N.J. Shirtcliffe, M.I. Newton, H.Y. Erbil, Analysis of Droplet Evaporation on a Superhydrophobic Surface, *Langmuir*. 21 (2005) 11053–11060. doi:10.1021/la0518795.
- [21] G. Zhang, D. Wang, Z.-Z. Gu, H. Möhwald, Fabrication of Superhydrophobic Surfaces from Binary Colloidal Assembly, *Langmuir*. 21 (2005) 9143–9148. doi:10.1021/la0511945.
- [22] G. Wheeler, Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2005. doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2.
- [23] M.J. Mosquera, D.M. de los Santos, L. Valdez-Castro, L. Esquivias, New route for producing crack-free xerogels: Obtaining uniform pore size, *J. Non. Cryst. Solids*. 354 (2008) 645–650. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.095.

- [24] F.J. Arriagada, K. Osseo-Asare, Phase and dispersion stability effects in the synthesis of silica nanoparticles in a non-ionic reverse microemulsion, *Colloids and Surfaces*. 69 (1992) 105–115. doi:10.1016/0166-6622(92)80221-M.
- [25] K.S. Finnie, J.R. Bartlett, C.J. a Barbe, L. Kong, Formation of Silica Nanoparticles in Microemulsions, *Langmuir*. 23 (2007) 3017–3024. doi:10.1021/la0624283.
- [26] F.J. Arriagada, K. Osseo-Asare, Controlled hydrolysis of tetraethoxysilane in a nonionic water-in-oil microemulsion: a statistical model of silica nucleation, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 154 (1999) 311–326. doi:10.1016/S0927-7757(98)00870-X.
- [27] D.S. Facio, M.J. Mosquera, Simple Strategy for Producing Superhydrophobic Nanocomposite Coatings In Situ on a Building Substrate, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 7517–7526. doi:10.1021/am401826g.
- [28] L.A.M. Carrascosa, D.S. Facio, M.J. Mosquera, Producing superhydrophobic roof tiles, *Nanotechnology*. 27 (2016) 95604. doi:10.1088/0957-4484/27/9/095604.
- [29] M. Callies, D. Quere, On water repellency, *Soft Matter*. 1 (2005) 55. doi:10.1039/b501657f.
- [30] S.-D. Wang, Y.-S. Jiang, The durability of superhydrophobic films, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1647–1657. doi:10.1016/j.apsusc.2015.10.005.
- [31] A. Pedna, G. Giuntoli, M. Frediani, P. Frediani, L. Rosi, Synthesis of functionalized polyolefins with novel applications as protective coatings for stone Cultural Heritage, *Prog. Org. Coatings*. 76 (2013) 1600–1607. doi:10.1016/j.porgcoat.2013.07.006.
- [32] A. Milionis, E. Loth, I.S. Bayer, Recent advances in the mechanical durability of superhydrophobic materials, *Adv. Colloid Interface Sci.* 229 (2016) 57–79. doi:10.1016/j.cis.2015.12.007.
- [33] T. Verho, C. Bower, P. Andrew, S. Franssila, O. Ikkala, R.H. a Ras, Mechanically Durable Superhydrophobic Surfaces, *Adv. Mater.* 23 (2011) 673–678. doi:10.1002/adma.201003129.
- [34] L. Wang, J. Yang, Y. Zhu, Z. Li, T. Sheng, Y.M. Hu, D.-Q. Yang, A study of the mechanical and chemical durability of Ultra-Ever Dry Superhydrophobic coating on low carbon steel surface, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 497 (2016) 16–27. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.02.022.

- [35] B.P. Dyett, A.H. Wu, R.N. Lamb, Mechanical Stability of Surface Architecture—Consequences for Superhydrophobicity, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 18380–18394. doi:10.1021/am505487r.
- [36] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117.
- [37] J.F. Illescas, M.J. Mosquera, Producing Surfactant-Synthesized Nanomaterials In Situ on a Building Substrate, without Volatile Organic Compounds, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 4 (2012) 4259–4269. doi:10.1021/am300964q.
- [38] AENOR, UNE-EN 1925 Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación del coeficiente de absorción de agua por capilaridad., 1999.
- [39] M. Drdácý, J. Lesák, S. Rescic, Z. Slížková, P. Tiano, J. Valach, Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces, *Mater. Struct.* 45 (2012) 505–520. doi:10.1617/s11527-011-9778-x.
- [40] C.C.M.C. Carcouët, M.W.P. van de Put, B. Mezari, P.C.M.M. Magusin, J. Laven, P.H.H. Bomans, H. Friedrich, A.C.C. Esteves, N.A.J.M. Sommerdijk, R.A.T.M. van Benthem, G. de With, Nucleation and Growth of Monodisperse Silica Nanoparticles, *Nano Lett.* 14 (2014) 1433–1438. doi:10.1021/nl404550d.
- [41] C. Kapridaki, P. Maravelaki-Kalaitzaki, TiO₂–SiO₂–PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection, *Prog. Org. Coatings*. 76 (2013) 400–410. doi:10.1016/j.porgcoat.2012.10.006.
- [42] Berns R S, Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, 2000.
- [43] C. Della Volpe, A. Penati, R. Peruzzi, S. Siboni, L. Toniolo, C. Colombo, The combined effect of roughness and heterogeneity on contact angles: the case of polymer coating for stone protection, *J. Adhes. Sci. Technol.* 14 (2000) 273–299. doi:10.1163/156856100742555.
- [44] K. Koch, B. Bhushan, Y.C. Jung, W. Barthlott, Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion, *Soft Matter*. 5 (2009) 1386. doi:10.1039/b818940d.

- [45] J.B. Boreyko, C.H. Baker, C.R. Poley, C.-H. Chen, Wetting and Dewetting Transitions on Hierarchical Superhydrophobic Surfaces, *Langmuir*. 27 (2011) 7502–7509. doi:10.1021/la201587u.
- [46] M. Xiang, A. Wilhelm, C. Luo, Existence and Role of Large Micropillars on the Leaf Surfaces of The President Lotus, *Langmuir*. 29 (2013) 7715–7725. doi:10.1021/la401193c.
- [47] S. V. Slavov, A.R. Sanger, K.T. Chuang, Mechanism of Silation of Silica with Hexamethyldisilazane, *J. Phys. Chem. B*. 104 (2000) 983–989. doi:10.1021/jp991715v.
- [48] L. Boinovich, A.M. Emelyanenko, A.S. Pashinin, Analysis of Long-Term Durability of Superhydrophobic Properties under Continuous Contact with Water, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2 (2010) 1754–1758. doi:10.1021/am100241s.
- [49] M. Manca, A. Cannavale, L. De Marco, A.S. Aricò, R. Cingolani, G. Gigli, Durable Superhydrophobic and Antireflective Surfaces by Trimethylsilanized Silica Nanoparticles-Based Sol–Gel Processing, *Langmuir*. 25 (2009) 6357–6362. doi:10.1021/la804166t.

